



**Universidade de Aveiro** Departamento de Química

Ano 2012/2013

**Fábio Martins  
Silva**

**Síntese de nanocristais de semicondutores em  
líquidos iónicos**





**Universidade de Aveiro** Departamento de Química

**Ano 2012/2013**

**Fábio Martins  
Silva**

**Síntese de nanocristais de semicondutores em  
líquidos iónicos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Tito Trindade, Professor Associado c/ agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e sob a co orientação do Doutor João Coutinho, Professor Associado c/ agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro





*Aos meus pais, porque sem eles, nada disto seria possível...*



## **o júri**

presidente

**Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtugin**

professor associado com agregação do departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Tito da Silva Trindade**

professor associado com agregação do departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho**

professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutora Olinda Coelho Monteiro**

Investigadora do Centro de Química e Bioquímica (CQB) da Universidade de Lisboa



## **agradecimentos**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, o professor Tito Trindade, que me tem vindo a orientar desde o meu 3º ano, e não só durante o decorrer desta tese. Obrigado por me dar a oportunidade de conhecer o fantástico mundo da nanoquímica e a importância que a escala nano tem para o futuro da Humanidade. Um muito obrigado também ao meu co-orientador, o professor João Coutinho pela disponibilidade e paciência para comigo. Quero agradecer ao Nanolab, grupo ao qual pertenço desde o 3ºano de curso, e em especial à Paula Pinheiro e à Sónia Pereira, que fizeram um especial esforço para que a minha integração no grupo fosse a melhor possível. À Ana Estrada e Sara Fateixa o meu obrigado por se demonstrarem disponíveis para me ajudar na realização de algumas das técnicas de análise deste trabalho. Por ter posto o seu trabalho de lado e por ter-me cedido um pouco do seu precioso tempo, quero também agradecer à Márcia Neves, que me ajudou na preparação dos precursores usados e na discussão dos resultados obtidos da sua análise. A ela, um sincero obrigado. E, como sempre, não posso deixar de agradecer às pessoas que, para além da vida profissional, fazem também parte da minha vida pessoal. Em primeiro lugar, ao meu mestre, mentor e amigo Ricardo Pinto. Foste o primeiro a mostrar-me o que é ser-se investigador, e espero já mais esquecer-me da lição que aprendi. Por todas as discussões cativantes, por todas as palavras de apoio e por todos os “puxões de orelhas” que me deste, e que certamente foram poucos, mas que ajudaram a fazer de mim o que sou hoje e fizeram com que levasse avante o projeto que hoje finalizo, eu te agradeço “chefe” com um Muito Obrigado. Cinco anos se passaram, e foi convosco que os partilhei na totalidade. Por isso, tenho a agradecer vocês, Ana e Margarida por lá estarem esses cinco anos. Os tempos nem sempre foram fáceis mas juntos sempre conseguimos ultrapassar as dificuldades impostas, crescendo juntos a cada obstáculo ultrapassado. Por isso, a vocês que considero a minha segunda família, um muito obrigado. Por último, mas de todo menos importante, quero agradecer a toda a minha família, pelo apoio incondicional que me deram. Em especial agradeço aos meus pais e irmão, pois foram eles que tornaram isto possível. A entrega deste trabalho não é só o culminar do meu esforço durante estes cinco anos no curso de Engenharia Química. É o culminar do esforço conjunto dos meus pais e meu, indo assim para vocês o meu maior e eterno Obrigado.

**palavras-chave**

Nanocristais, sulfureto de cobre, líquidos iônicos, precursores unimoleculares, ditiocarbamato de cobre (II)

**resumo**

O principal objetivo deste trabalho consiste na utilização de líquidos iônicos na síntese de nanocristais de sulfureto de cobre, e o estudo do seu efeito no tipo de nanocristais obtidos. Os nanocristais foram sintetizados a partir da decomposição de precursores unimoleculares em líquido iônico, sendo os precursores complexos do tipo dialquilditiocarbamato de cobre (II). Utilizaram-se três precursores diferentes, o dietil, dibutil e dihexilditiocarbamato de cobre (II), sendo o primeiro preparado por precipitação direta e os outros dois complexos por inserção de  $\text{CS}_2$  na amina secundária correspondente, dibutilamina e dihexilamina. Após a síntese dos diversos precursores, realizou-se caracterização dos mesmos, de forma a confirmar a obtenção dos complexos desejados e a sua pureza. O primeiro líquido iônico usado para a decomposição dos precursores foi o THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$ , não se verificando diferenças para os diferentes tipos de precursor utilizados. De forma a avaliar possíveis variações nas características do produto final, realizou-se a decomposição de um dos precursores ( $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$ ) em outros dois líquidos iônicos, o THTDP  $\text{NTf}_2$  e o THTDP  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ , bem como num solvente convencional, a oleilamina. Verificam-se diferenças quanto à fase cristalina dos nanocristais obtidos, com os diferentes solventes utilizados, indicando a possibilidade de controlar a fase cristalina dos nanocristais, variando o solvente utilizado. A implementação dos líquidos iônicos para a síntese de nanocristais pode levar ao melhor controle da fase cristalina dos nanocristais de sulfureto de cobre, bem como ao desenvolvimento de um procedimento mais “verde”. Devido aos líquidos iônicos não se degradarem e possuírem uma pressão de vapor muito baixa, poderão ser recuperados e reutilizados neste processo, no entanto será necessário algum trabalho de investigação nesse sentido.

**keywords**

Nanocrystals, copper sulphide, ionic liquids, single-molecule precursors, copper (II) dithiocarbamate

**abstract**

The main objective of this work was the synthesis of copper sulfide nanocrystals in ionic liquids, and the study of its effect on the type of nanocrystals obtained. The nanocrystals were synthesized from the decomposition of single-molecular precursors in ionic liquid. Three different precursors were used: copper (II) diethyl, dibutyl and dihexildithiocarbamate, being the first prepared by direct precipitation and the other complexes by insertion of  $\text{CS}_2$  in the corresponding secondary amine, dibutylamine and dihexilamine. After the synthesis, the characterization of the precursors was assessed, in order to confirm the achievement of the desired complex and its purity. The first ionic liquid studied for the decomposition of the precursors was THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$ . No visible differences were observed in the product obtained for the diverse types of precursors used. In order to study the effect of the solvent in the product obtained, the decomposition of a precursor ( $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$ ) was made in two different ionic liquids, the THTDP  $\text{NTf}_2$  and THTDP  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ , as well as in a conventional organic solvent, namely oleylamine. The different solvents used promote differences in the crystalline phase of the nanocrystals obtained showing the possibility of controlling the crystalline phase by varying the solvent used. The employment of ionic liquids in the synthesis of nanocrystals may lead to a better control of the phase of copper sulfide nanocrystals, as well as to develop a more "greener" process for the synthesis of this type of materials. Due to the ionic liquids does not degrade and have a very low vapor pressure, can be possible to recovered and reused, however it will be necessary some research work to achieve this goal.

## Índice

<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>XV</b>
<b>Índice de Tabelas.....</b>	<b>XVII</b>
<b>Nomenclatura .....</b>	<b>XIX</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. Complexos de ditiocarbamato de cobre (II) .....	2
1.1.1. Estrutura química.....	2
1.1.2. Métodos de síntese.....	5
1.1.3. Aplicações de compostos e materiais contendo ditiocarbamato .....	6
1.2. Síntese e propriedades de nanocristais de sulfuretos de cobre.....	7
1.2.1. Fases cristalinas de sulfuretos de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ) .....	7
1.2.2. Pontos quânticos de $\text{Cu}_x\text{S}$ .....	8
1.3. Líquidos iônicos em síntese de nanomateriais .....	14
1.4. Objetivos da investigação e plano geral da tese.....	15
<b>2. Precursores tipo ditiocarbamato de cobre (II): Síntese e caracterização .....</b>	<b>17</b>
2.1. Síntese e caracterização química dos precursores de cobre (II).....	18
<b>3. Síntese de nanocristais de sulfureto de cobre em líquidos iônicos .....</b>	<b>23</b>
3.1 Propriedades dos líquidos iônicos usados e solubilidade dos precursores .....	24
3.2 Síntese de nanocristais de $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ .....	26
3.3 Morfologia e propriedades óticas dos nanocristais sintetizados .....	33
<b>4. Conclusão.....</b>	<b>39</b>
<b>5. Secção experimental.....</b>	<b>41</b>
5.1. Materiais e reagentes .....	42
5.2. Equipamentos de análise e preparação das amostras .....	43
5.3. Síntese de precursores do tipo ditiocarbamato de cobre (II) .....	43
5.3.1. Dietilditiocarbamato de cobre ( $\text{Cu}((\text{S}_2\text{CNET}_2)_2)$ ) .....	44



---

5.3.2 Dibutil e dihexilditiocarbamato de cobre $\text{Cu}((\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But}_2))_2)$ ; $\text{Cu}((\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex}_2))_2)$ .....	44
5.4 Ensaios de solubilidade.....	44
5.4.1 Retas de calibração .....	45
5.5 Síntese de nanocristais de sulfureto de cobre.....	46
<b>6 Bibliografia.....</b>	<b>49</b>
<b>7 Anexos .....</b>	<b>55</b>
7.1 Anexo A – Caracterização dos precursores .....	56
7.2 Anexo B – Solubilidade dos precursores em LI .....	59

## Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 – Estrutura geral de um DTC [4] .....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 1.2 - Estruturas de ressonância do DTC [1].....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 1.3 - Modos de coordenação do anião DTC [1] .....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 1.4 – Geometrias de coordenação em complexos do tipo DTC [1].....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 1.5 – Estrutura molecular do complexo dibutilditiocarbamato de Cu (II) [8] .....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 1.6 – Equação química de uma síntese de um complexo DTC.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 1.7 – Diagrama de fases do sulfureto de cobre [20].....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 1.8 – Diagrama de bandas de um semicondutor [21] .....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 1.9 – Evolução do hiato ótico de um semicondutor com a variação do tamanho de partícula [21] ....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 1.10 – Evolução da supersaturação do sistema com as diferentes fases de formação dos NC [18] ....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.1 – Equação química de decomposição do precursor dialquilditiocarbamato de cobre (II) .....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.2 – Termogramas para os complexos sintetizados .....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2.3 - Difrátogramas de raios-X dos produtos obtidos pela decomposição dos precursores em sólido</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3.1 – Fórmula estrutural dos LI estudados: A –THTDP fosfinato B - THTDP NTf<sub>2</sub> C - THTDP N(CN)<sub>2</sub> D - THTDP CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> .....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3.2 – Espectros UV-vis dos vários precursores em metanol .....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3.3 – Difrátogramas de raios-X dos pós NC2, NC3 e NC4 (C- Cúbica, H- Hexagonal) .....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 3.4 – Difrátograma de raios-X do pó NCO-0.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3.5 - Difrátograma de raios-X do pó NC6 .....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3.6 – Fotografias digitais das amostras NC6 e NC5 (A e B respetivamente) .....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.7 – Espectros IV dos pós NC2, NC3 e NC4, e do LI C .....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3.8 – Espectros IV do pó NC6 e do LI D.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 3.9 – Imagens de STEM dos nanocristais obtidos em LI (A e B – NC3 a diferentes ampliações; C e D – NC6 a diferentes ampliações).....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3.10 – Histograma da distribuição de tamanhos de partícula para a amostra NC3.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 3.11 - Histograma da distribuição de tamanhos de partícula para a amostra NC6.....</i>	<i>35</i>

<i>Figura 3.12 – Espectros de UV-vis dos pós NC2, NC3, NC4.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 7. 1 – Espectro de infravermelho do complexo <math>Cu(S_2CNEt_2)_2</math>.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 7. 2 – Espectro de infravermelho do complexo <math>C(S_2CNBut_2)_2</math>.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 7.3 – Espectro de infravermelhos do complexo <math>Cu(S_2CNHex_2)_2</math>.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 7.4 – Espectro de Raman para o complexo <math>Cu(S_2CNEt_2)_2</math>.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 7.5 – Espectro de Raman do complexo <math>Cu(S_2CN(n-But)_2)_2</math>.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 7.6 – Espectro de Raman do complexo <math>Cu(S_2CN(n-Hex)_2)_2</math>.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 7.7 – Reta de calibração para o complexo <math>Cu(S_2CNEt_2)_2</math>.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 7.8 – Reta de calibração para o complexo <math>Cu(S_2CN(n-But)_2)_2</math>.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 7.9 – Reta de calibração para o complexo <math>Cu(S_2CN(n-Hex)_2)_2</math>.....</i>	<i>60</i>

## Índice de Tabelas

<i>Tabela 2.1 – Resultados da análise elementar e respectivos valores teóricos, para os complexos sintetizados</i>	18
<i>Tabela 2.2 - Dados obtidos por espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) para os complexos sintetizados..</i>	19
<i>Tabela 2.3 - Resultados obtidos por <math>H^1</math> RMN dos complexos sintetizados e respetiva atribuição</i>	19
<i>Tabela 2.4 - Dados obtidos por TGA, e da perda de massa experimental e teórica dos precursores analisados</i>	20
<i>Tabela 3.1 – Valores de solubilidade dos precursores nos quatro LI utilizados (A, B, C, D)</i>	26
<i>Tabela 3.2 – Resumo das condições usadas e resultados obtidos na síntese de sulfureto de cobre</i>	27
<i>Tabela 5.1 – Preparação da solução padrão do precursor dietilditiocarbamato de cobre (II)</i>	45
<i>Tabela 5.2 - Preparação da solução padrão do precursor dibutilditiocarbamato de cobre (II)</i>	46
<i>Tabela 5.3 - Preparação da solução padrão do precursor dihexilditiocarbamato de cobre (II)</i>	46
<i>Tabela 5. 4 – Solventes utilizados para a síntese de NC de sulfureto de cobre</i>	47
<i>Tabela 7.1 – Dados do estudo de solubilidade dos precursores no LI THTDP fosfinato</i>	60
<i>Tabela 7.2 - Dados do estudo de solubilidade dos precursores no LI THTDP <math>NTf_2</math></i>	61
<i>Tabela 7.3 - Dados do estudo de solubilidade dos precursores no LI THTDP <math>N(CN)_2</math></i>	61
<i>Tabela 7.4 - Dados do estudo de solubilidade dos precursores no LI THTDP <math>CH_3SO_3</math></i>	62



## Nomenclatura

	Descrição
DDTC	Dialquilditiocarbamato
DTC	Ditiocarbamato
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
IV	Infravermelho
LI	Líquido iônico
NC	Nanocristais
NC0	Amostra obtida pela decomposição do precursor $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ no LI THTDP $\text{N}(\text{CN})_2$
NC3	Amostra obtida pela decomposição do precursor $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$ no LI THTDP $\text{N}(\text{CN})_2$
NC4	Amostra obtida pela decomposição do precursor $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$ no LI THTDP $\text{N}(\text{CN})_2$
NC5	Amostra obtida pela decomposição do precursor $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$ no LI THTDP $\text{NTf}_2$
NC6	Amostra obtida pela decomposição do precursor $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$ no LI THTDP $\text{CH}_3\text{SO}_3$
NCO-0	Amostra obtida pela decomposição do precursor $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ em Oleilamina
NCP-0	Amostra obtida pela decomposição do precursor $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ no forno tubular
NCP-3	Amostra obtida pela decomposição do precursor $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$ no forno tubular
NCP-4	Amostra obtida pela decomposição do precursor $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$ no forno tubular

NP	Nanopartículas
TGA	Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric analysis)
THTDP CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	Trihexil(tetradecil)fosfónio metano sulfonato
THTDP fosfinato	Trihexil(tetradecil)fosfónio bis 2,4,4-(trimetilpentil)fosfinato
THTDP N(CN) <sub>2</sub>	Trihexil(tetradecil)fosfónio dicianida
THTDP NTf <sub>2</sub>	Trihexil(tetradecil)fosfónio bis(trifluorometilsulfonil)imida
STEM	<i>Scanning transmission electron microscopy</i> (microscópio eletrónico de varrimento e transmissão)
XRD	Difração de raios-X (X-ray diffraction)

## 1. Introdução

---



## 1.1. Complexos de ditiocarbamato de cobre (II)

Os aniões ditiocarbamato (DTC) pertencem a uma classe de líquidos conhecidos como 1,1-ditiolatos [1], sendo bastante aplicados na agricultura como fungicidas e pesticidas há mais de 50 anos [2]. A aplicação destes compostos contendo estes aniões, como pesticidas e fungicidas deve-se ao facto de estes compostos atuarem como inibidores de enzimas, tendo um grande impacto nos sistemas biológicos, devido à capacidade de complexar uma grande variedade de iões metálicos [3], que por sua vez, deve-se à sua estrutura química.

### 1.1.1. Estrutura química

A estrutura de Lewis do anião DTC encontra-se representada na figura 1.1.

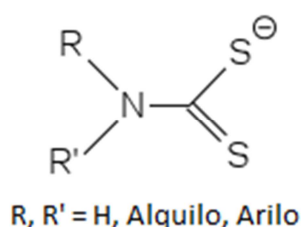


Figura 1.1 – Estrutura geral de um DTC [4]

A presença do átomo eletrófilo de azoto na estrutura, juntamente com os dois átomos nucleófilos de enxofre, provoca uma deslocação de cargas que, por sua vez, confere a possibilidade de este anião assumir quatro estruturas de ressonância diferentes, sendo estas apresentadas na figura 1.2.

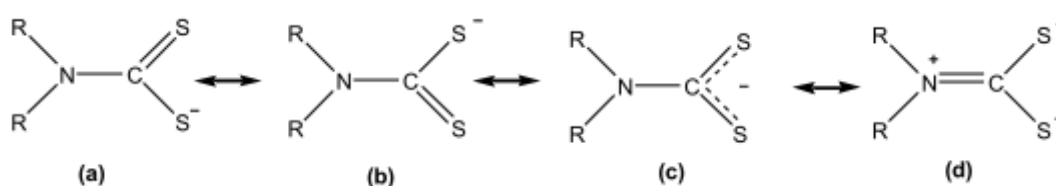
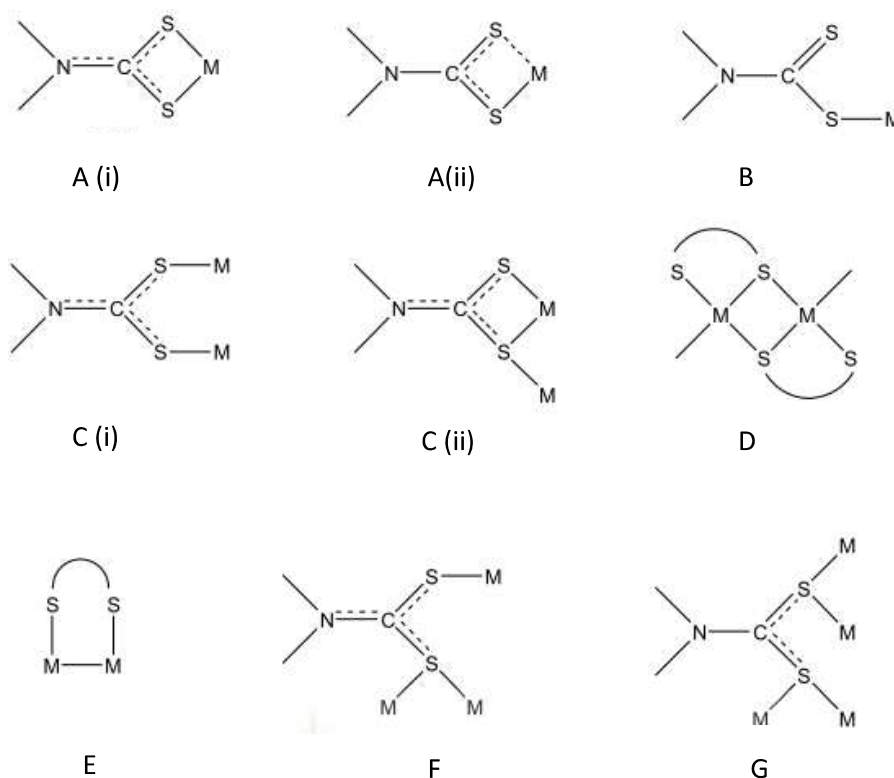


Figura 1.2 - Estruturas de ressonância do DTC [1]

Associada às estruturas de ressonância está a capacidade de os DTC formarem complexos do tipo monodentado (estruturas a e b da figura 1.2) ou bidentado (estruturas c e d da figura 1.2). Através de análises espectroscópicas, nomeadamente por análise do espectro infravermelho do composto, é possível distinguir se este é do tipo monodentado ou bidentado, devido ao aparecimento de uma única banda forte na região  $1000\text{-}970\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu(\text{C}=\text{S})$  [1, 5, 6],

enquanto no caso de ser do tipo monodentado, na mesma zona do espectro deverão aparecer duas bandas de igual intensidade.

Devido às suas várias estruturas de ressonância, os DTC possuem diferentes modos de coordenação com iões metálicos, sendo estas apresentadas na figura 1.3.

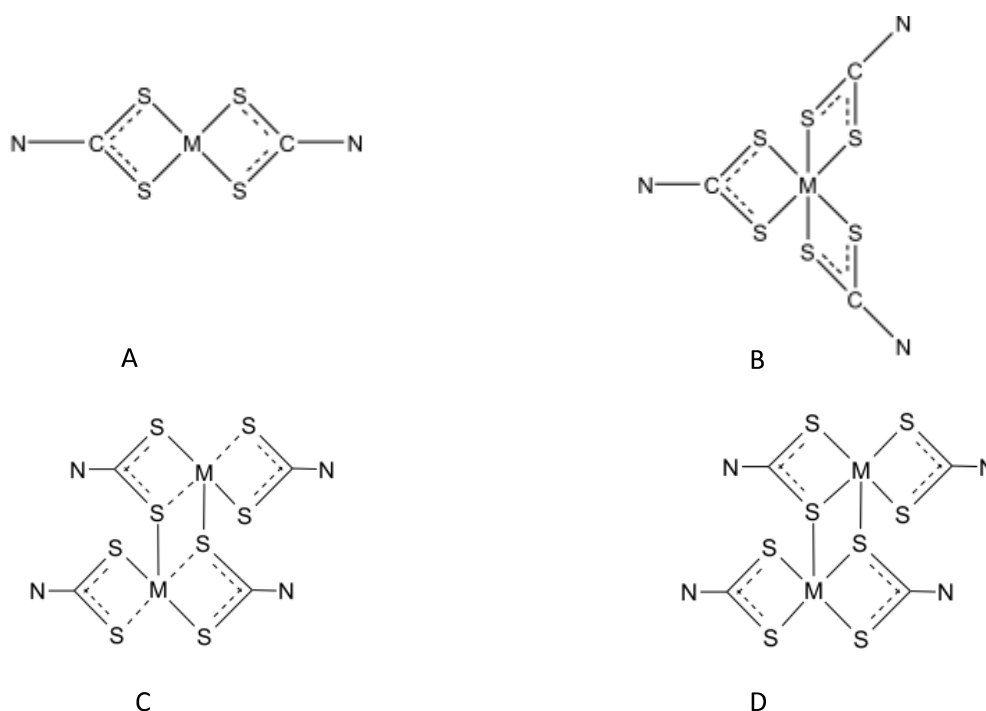


**Figura 1.3 - Modos de coordenação do anião DTC [1]**

Um ligando DTC pode coordenar entre 1 a 4 iões metálicos, sendo a forma mais usual de coordenação aquela em que ambos os átomos de enxofre estão coordenados ao mesmo ião metálico, formando assim um anel quelato de 4 átomos **(A)**. Este tipo de coordenação bidentada pode ser simétrica **A(i)** ou não simétrica **A(ii)**. A coordenação pode também ser monodentada **B**, ou seja, o ião metálico encontra-se coordenado por um único átomo de enxofre. Este tipo de coordenação é feito para o caso de não ser possível uma coordenação bidentada por impedimento estereoquímico [1]. Para o caso de o DTC coordenar mais que um núcleo metálico, este pode fazê-lo de diferentes formas. Os átomos de enxofre podem ligar-se cada um, a um ião metálico diferente **C(i)**, ou um ião metálico pode encontrar-se ligado aos dois átomos de enxofre enquanto que um segundo átomo metálico encontra-se ligado só a um dos átomos de enxofre, havendo assim interações M-S equivalentes **C(ii)**. Os iões metálicos podem também ser coordenados por mais do que dois átomos de enxofre **(D)**, ou por uma coordenação menos usual,

como a verificada em **E** em que existe uma interação entre os dois íons metálicos. Por fim, temos o caso em que o ligando pode coordenar com três (**F**) ou quatro (**G**) íons metálicos, contudo estes últimos não são tão usuais e dependem do tipo de metal de transição ao qual coordenam [1].

Para além de diferentes modos de coordenação, os DTC podem apresentar diferentes geometrias, dependendo do número de ligandos que o constituem. Na figura 1.4 são apresentadas as geometrias que os complexos de DTC podem formar, quando não se encontram presentes outros tipos de ligandos [1].



**Figura 1.4 – Geometrias de coordenação em complexos do tipo DTC [1]**

Os complexos de DTC de cobre (II) podem possuir uma geometria planar quadrada (A) ou octaédrica (B), dependendo se o íon metálico encontra-se coordenado por dois ou três aniões DTC, respetivamente. Contudo, estes complexos formam na sua maioria estruturas diméricas centro-simétricas (C e D) [1]. Neste caso, a esfera de coordenação do cobre (II) é descrita como uma pirâmide distorcida de base quadrada, em que os vértices da base da pirâmide são ocupados por quatro átomos de enxofre pertencentes a dois DTC e no centro encontra-se o íon metálico. O quinto vértice é ocupado por um átomo de enxofre de um terceiro anião DTC, formando assim uma estrutura dimérica centro-simétrica [7, 8]. A figura 1.5 representa a estrutura do complexo de dibutilditiocarbamato de Cu (II), um dos precursores utilizados neste trabalho.

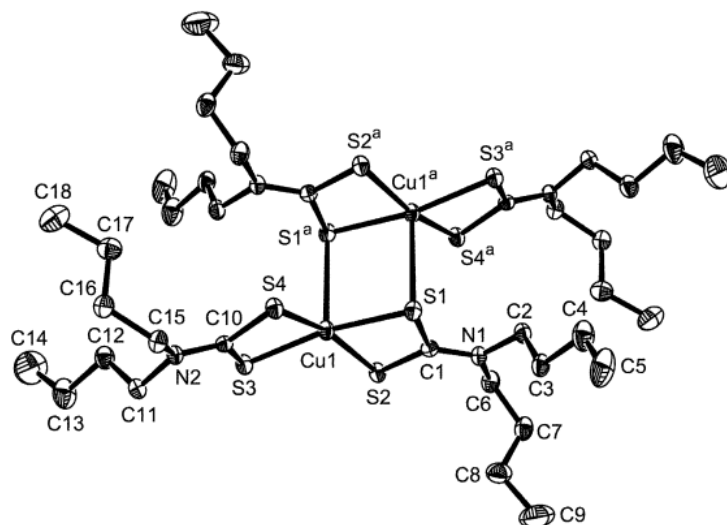


Figura 1.5 – Estrutura molecular do complexo dibutilditiocarbamato de Cu (II) [8]

### 1.1.2. Métodos de síntese.

Existem diversos métodos para sintetizar os complexos de DTC de cobre, mas independente do método usado, torna-se sempre necessário uma fonte de enxofre (normalmente  $\text{CS}_2$ ), uma fonte de azoto, sendo neste caso fornecido por uma amina, fornecendo também uma cadeia alifática ao complexo, e uma fonte do metal a complexar. São apresentadas seguidamente as duas técnicas de síntese mais comuns para a síntese destes compostos.

- **Método de adição direta**

Os complexos metálicos de DTC podem ser sintetizados por diferentes técnicas, sendo a mais simples a de adição direta do sal do metal a uma solução de DTC. Neste caso, adiciona-se lentamente a uma solução aquosa de um sal de um metal, uma solução aquosa contendo os aniões DTC em diferentes proporções, sendo a mais usual a de dois para um quando o metal é divalente. O complexo metálico acaba por precipitar após algum tempo de agitação procedendo-se, usualmente, a uma purificação do produto obtido por recristalização [1]. Normalmente é usada uma solução aquosa de dialquilditiocarbamato de sódio [7], ocorrendo assim uma substituição do ião metálico no complexo. Neste caso também se torna necessário ter em atenção a razão estequiométrica, principalmente se os iões metálicos a serem trocados tiverem estados de oxidação diferentes.

- **Síntese por inserção de  $\text{CS}_2$**

Este método envolve a preparação do ligando DTC e a formação do complexo num único passo, representado pela equação química da figura 1.6. A amina secundária e o dissulfureto de

carbono ( $CS_2$ ) são misturados, reagindo entre si num curto espaço de tempo, ocorrendo a inserção do  $CS_2$  na amina, sendo posteriormente adicionado a solução do sal do metal que se pretende complexar e uma base forte, como por exemplo NaOH. A mistura é deixada em agitação forte onde o metal complexado acaba por precipitar após várias horas [1, 7, 9].

Contudo, este método possui variações, como por exemplo no tipo de amina usada (primária ou secundária), dependendo do DTC pretendido. Na figura 1.6 apresenta-se o caso representativo da formação de um DTC com dois grupos R, ou seja um dialquiditiocarbamato (DDTC), sendo para isso usado uma amina secundária [7, 9]. Dependendo se os grupos R da amina secundária usada são iguais ou não, o DDTC será simétrico ou assimétrico, respetivamente. Este tipo de modificações é importante, por exemplo, quando os DTC são utilizados como precursores. Variando a estrutura química do DTC usado na síntese, as características das nanopartículas (NP) resultantes poderão também variar [10].

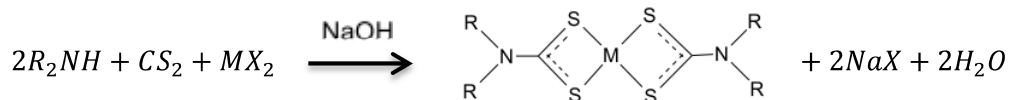


Figura 1.6 – Equação química de uma síntese de um complexo DTC

### 1.1.3. Aplicações de compostos e materiais contendo ditiocarbamato

Os DTC são muito usados para precipitar uma grande variedade de iões metálicos [6, 11] e, como tal, para além da sua aplicação na agricultura como pesticidas e fungicidas, estes podem ser usados na remoção de metais pesados de efluentes, havendo estudos em que NP magnéticas são funcionalizadas com estes compostos para que estes complexem com os metais a remover, e posteriormente, graças às propriedades magnéticas das NP, estas sejam facilmente removidas do meio [12]. Também no campo da medicina, os DTC têm sido estudados de forma a serem utilizados na cura do VIH [13], e do cancro. Os DTC podem ser utilizados diretamente no ataque das células tumorais [14], ou indiretamente, diminuindo os efeitos adversos nas células normais dos agentes usados no tratamento, sem prejudicar a sua eficiência [15].

Aproveitando também a capacidade de complexar a maioria dos catiões metálicos, estes podem ser utilizados no fabrico de sensores eletroquímicos [16], e como precursores unimoleculares de metais semicondutores, sendo esta uma propriedade bastante interessante por permitir a preparação de NC de semicondutores por um processo simples de decomposição

térmica [17]. Esta aplicação foi precisamente implementada neste trabalho, nomeadamente na síntese de NC de sulfureto de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ).

## 1.2. Síntese e propriedades de nanocristais de sulfuretos de cobre

O sulfureto de cobre pertence a uma classe de sólidos chamados de calcogenetos metálicos, caracterizados por serem constituídos por um elemento calcogénio eletronegativo e um elemento eletropositivo. Os calcogénios são o enxofre, o selénio e o telúrio, os elementos logo abaixo do oxigénio no grupo 16 da tabela periódica, e têm a particularidade de formar estruturas cristalinas análogas aos óxidos, ou até mais complexas, como por exemplo estruturas lamelares. Isto deve-se ao facto de possuírem um maior número de estados de oxidação que o oxigénio, uma vez que o oxigénio tem um único estado de oxidação -2, enquanto os calcogenetos podem ter os estados de oxidação +4, +6 ou -2 [18]. Assim, de um ponto de vista eletrónico, os calcogenetos possuem um interesse maior que os óxidos, uma vez que a introdução de enxofre, selénio ou telúrio geralmente, e gradualmente, transforma o material num semicondutor, enquanto muitos óxidos metálicos são isoladores [18].

### 1.2.1. Fases cristalinas de sulfuretos de cobre ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ )

O sulfureto de cobre, descrito pela fórmula  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , possui cinco fases cristalinas estáveis à temperatura ambiente, dependendo da sua estequiometria, em que esta, por sua vez, depende das condições de preparação usadas [19, 20]. Na figura 1.7 encontra-se um diagrama de fases do sistema Cu-S, em que se apresenta as fases termodinamicamente estáveis a uma dada temperatura e composição. As fases cristalinas do sulfureto de cobre são a *calcocite* com a fórmula química  $\text{Cu}_2\text{S}$ , a *dignite*, com a fórmula química  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , a *djurlite*, com a fórmula química  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ , a *anilite*, com a fórmula química  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  e a *covelite*, com a fórmula química  $\text{CuS}$  [20], com sistemas cristalinos que passam desde ortorrômbico a hexagonal. Quando o tamanho das partículas de alguns materiais cristalinos é reduzido à escala nano, verifica-se alterações de propriedades que lhes permite ter um novo conjunto de aplicações. Dada a relevância deste assunto neste trabalho, será feita seguidamente um resumo sobre este assunto. Ilustram-se exemplos de alteração de propriedade devido a efeitos de tamanho de partícula, para o caso de compostos de semicondutores.

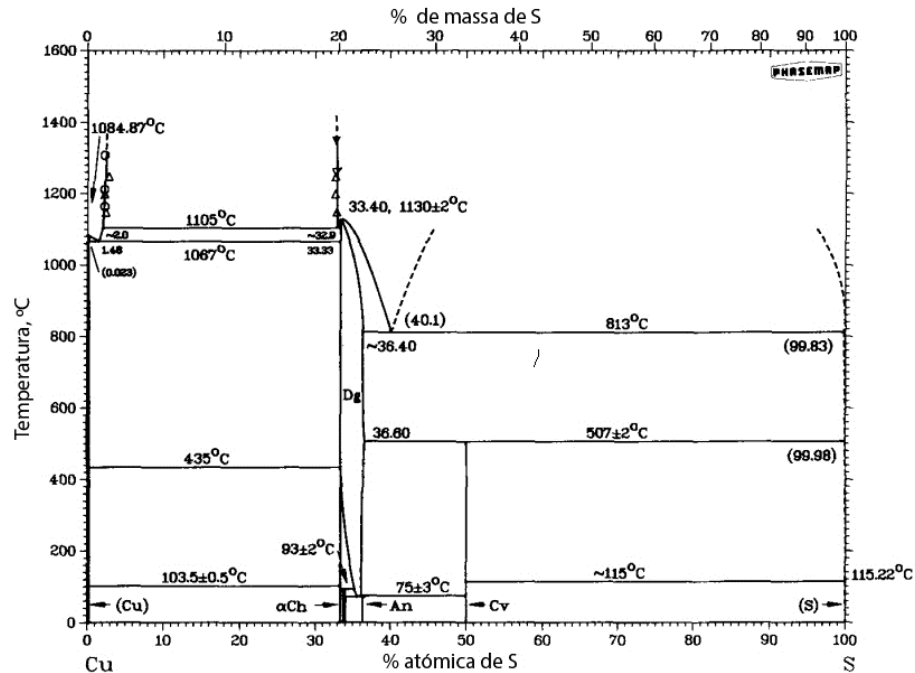


Figura 1.7 – Diagrama de fases do sulfureto de cobre [20]

### 1.2.2. Pontos quânticos de $\text{Cu}_x\text{S}$

As propriedades eletrônicas de um semiconductor macrocristalino podem ser explicadas pela teoria de bandas (figura 1.8). Para que um material seja semiconductor, os elétrões da banda de valência devem ser promovidos para níveis de energia mais altos, situados na banda de condução. Por exemplo, o material é irradiado de energia de valor igual ou superior ao intervalo de energia que separa as duas bandas, denominada de hiato ótico [21]. O sulfureto de cobre possui diferentes valores de hiato ótico consoante a estequiometria que apresenta ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  e  $\text{CuS}$  possuem um hiato ótico de 1.21, 1.5 e 2.0 eV, respetivamente) [22, 23].

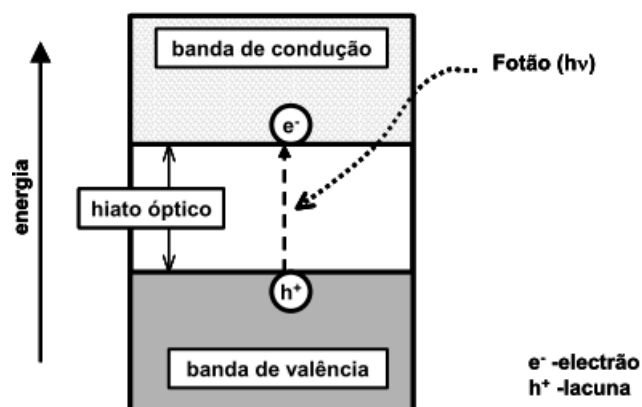


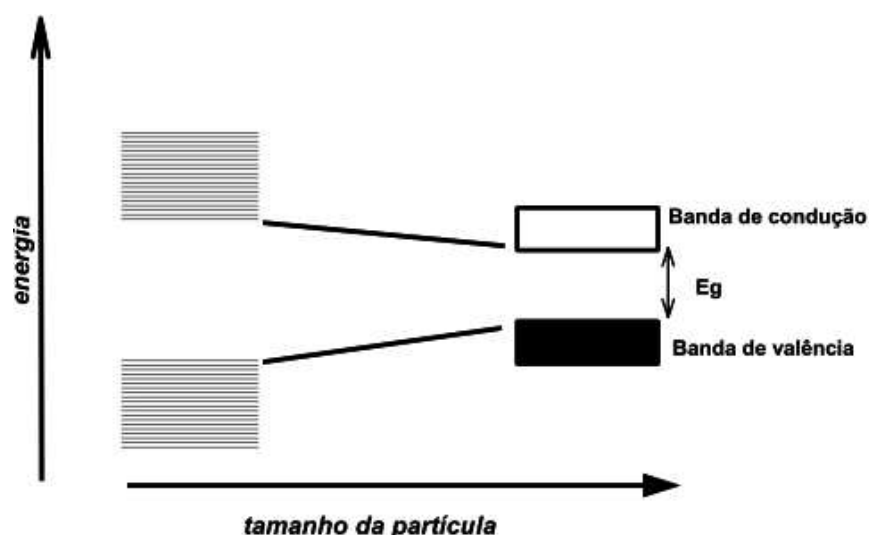
Figura 1.8 – Diagrama de bandas de um semiconductor [21]

Quando ocorre este salto por parte do eletrão, este deixa para trás uma lacuna na banda de valência, de carga positiva. O eletrão e a lacuna correspondente formam um par chamado de excitão, em que o eletrão orbita em redor da lacuna a uma distância denominada de raio do excitónico de Borh [18]. Nos semicondutores macrocristalinos, este par é mantido por forças de atração de Coulomb relativamente fracas, onde a energia térmica à temperatura ambiente é suficiente para as quebrar.

Contudo, as propriedades físicas de um semicondutor, como já referido, são significativamente diferentes quando passamos de um semicondutor à escala macro para um à escala nano [18, 21]. Uma das razões para isso é o facto de o tamanho da NP ser inferior ao comprimento de onda de De Broglie, associado à dinâmica do eletrão no excitão, tendo assim a onda de ser ajustada às barreiras de potencial impostas pela superfície do NC. Quanto mais reduzido é o tamanho do NC, maior será o aumento do hiato ótico. Além disso, a interação do tipo Coulomb entre o eletrão e a lacuna não pode ser desprezada, como no caso de um semicondutor macrocristalino, devido à maior proximidade entre os constituintes do excitão, uma vez que o eletrão e a lacuna encontram-se delimitados pelas superfícies do NC de forma a se ajustarem num menor volume. Chama-se a isto de efeito de confinamento quântico de dimensão e a este tipo de NP de pontos quânticos [18, 21, 24].

O efeito de confinamento quântico não só aumenta a energia do hiato ótico com a diminuição do tamanho do NC, como provoca alterações nas bandas de valência e de condução (figura 1.9). As bandas contínuas presentes nos semicondutores macrocristalinos passam a ser representadas por níveis discretos de energia. Com a diminuição do tamanho do NC, a abundância de estados de excitação diminui para um número finito. Ou seja, enquanto num semicondutor macrocristalino, qualquer radiação incidente de energia igual ou superior ao hiato ótico do material pode promover a passagem de um eletrão da banda de valência para a banda de condução, no material nanocristalino esta passagem só pode ser feita por uma quantidade de energia correspondente a um dos estados de transição possíveis, delimitados pelo efeito de confinamento quântico.





**Figura 1.9 – Evolução do hiato óptico de um semiconductor com a variação do tamanho de partícula [21]**

Uma vez que o tamanho e forma dos semicondutores, inclusive do sulfureto de cobre, determinam a banda de absorção destes materiais, a capacidade de sintetizar NC de vários tamanhos e formas permite obter materiais que absorvam em diferentes gamas de radiação e assim alargando o leque de possíveis aplicações [18, 24].

Uma aplicação promissora dos NC de semicondutores é a de conversão de energia fotoelétrica principalmente nos NC de sulfureto de cobre, onde têm sido estudadas formas de aplicar estes NC na construção de painéis fotovoltaicos mais eficientes [19, 22]. Contudo, as suas aplicações não se restringem à conversão de energia solar. A sua aplicação como sensores químicos tem sido bastante estudada, sendo um exemplo desta aplicação a construção de um medidor dos níveis de glucose no sangue. A construção deste tipo de medidores tem vantagens em relação aos convencionais à base de enzimas, uma vez que estes últimos apresentam baixa estabilidade a longo prazo [25, 26]. A aplicação como biossensor está também interligada com a sua aplicação como catalisador, na medida que o sulfureto de cobre catalisa a reação de oxidação da glucose [25, 27].

Têm sido desenvolvidas várias técnicas e metodologias para a síntese de pontos quânticos, de forma a controlar o tamanho e forma dos NC, e assim obter-se NP com as propriedades desejadas. As sínteses de NC com diversas formas encontram-se publicadas, sendo alguns exemplos os formatos de bastonetes, esferas, nanofios, nanodiscos, prismas, entre outros [23, 28-31]. Uma vez que as possibilidades no formato e tamanho dos NC são imensas, torna-se necessário controlar as condições de reação de forma a obter um produto com as características desejadas, sendo as metodologias de síntese deste e de qualquer outro nanomaterial

desenvolvidas neste sentido. Contudo, algumas dificuldades podem surgir associadas à metodologia de síntese destes materiais. Uma delas é o facto de poderem ser muito complexas e até perigosas sendo assim de difícil aplicação para produção em larga escala. Outra dificuldade deve-se à introdução de impurezas no produto e também com a aglomeração indesejável das NP, uma vez que ambas irão alterar as características do produto final, para além da dificuldade no controlo do tamanho das partículas produzidas [21]. Para o caso do sistema  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , existe para além disso interesse em controlar a fase cristalina a obter, sendo este um aspeto relevante no presente trabalho.

- **Métodos de precipitação controlada**

Os métodos de precipitação controlada são conhecidos há muito tempo, pois a sua implementação para a formação de coloides estáveis tem sido bastante estudada [21]. As dispersões coloidais de semicondutores são, regra geral, preparadas por reação dos dois sais apropriados num solvente polar. Para a estabilização dos coloides torna-se necessário utilizar um agente que se ligue à superfície das partículas, de forma a impedir que cresçam de forma descontrolada ou que aglomerem. O método mais simples para a preparação de um coloide estável envolve o uso do próprio solvente como agente estabilizante das NP. Contudo, nem sempre os solventes têm este efeito, sendo necessário adicionar agentes de passivação, como os agentes tensoativos.

Apesar da sua aparente simplicidade, uma simples alteração nas condições experimentais poderá levar a aparecimento de NC de diferentes tamanhos médios e, consequentemente, com propriedades óticas diferentes. Assim torna-se importante um bom controlo dos parâmetros experimentais, tal como a natureza do solvente, a temperatura de reação e a concentração dos reagentes. Este tipo de preparação pode apresentar problemas de reprodutibilidade, instabilidade coloidal e fraca cristalinidade das partículas [21].

- **Uso de estruturas organizadas**

O uso de estruturas organizadas para a formação controlada de semicondutores nanocristalinos fornece vantagens em relação às técnicas de precipitação direta. Neste método, são usados reatores (nano-reatores) onde a reação de precipitação ocorre, permitindo um maior controlo no tamanho e morfologia das partículas, bem como uma maior estabilidade das partículas, evitando a sua aglomeração. Um exemplo de estruturas organizadas bastante utilizadas para a síntese de NC são os sistemas de membranas anfifílicas, como por exemplo as

micelas e as microemulsões [21]. A diferença entre um sistema de micelas e uma microemulsão está no tamanho, em que as micelas possuem diâmetros na gama dos 3 a 6 nm, enquanto as microemulsões possuem diâmetros na ordem dos 5-100 nm. Contudo, os seus componentes são praticamente os mesmos, sendo constituídos por um tensioativo, um solvente orgânico e uma pequena quantidade de água, juntamente com os precursores de cobre e enxofre [21, 32].

- **Decomposição térmica de precursores**

O uso de precursores unimoleculares para a síntese de NC oferece vantagens em relação às metodologias de síntese em que utilizam duas fontes químicas, metal e não-metal, uma vez que muitas vezes os compostos usados são tóxicos e sensíveis ao ar, podendo também serem pirofóricos [10, 24, 33]. Um exemplo é a reação de  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  e TOPSe (TOP-trioctilfosfina) utilizando TOPO (óxido de trioctilfosfina) como solvente, a temperatura elevada, para a síntese de NC de CdSe, na medida que o  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  é um composto pirofórico. Esta dificuldade na manipulação de precursores pirofóricos é facilmente ultrapassada utilizando, por exemplo, o composto  $[\text{MeCd}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)_2]$  [21].

A decomposição térmica de precursores unimoleculares para a síntese de NC pode ser feita em fase líquida [10, 34] ou em fase sólida [35], sendo normalmente realizada em fase líquida. Uma vez que a decomposição térmica envolve temperaturas elevadas, torna-se necessário o uso de solventes estáveis a essas mesmas temperaturas, sendo também importante que ajam como agentes passivantes no processo de crescimento do nanomaterial. Murray et al. [36] apresentam uma técnica para a síntese de NC de calcogenetos de cádmio a partir da decomposição térmica de dois precursores, designada de *“Hot-injection method”* ou método de injeção a quente. Trindade et al. [10] apresentaram uma adaptação usando complexos do tipo ditio e diseleniocarbamatos de cádmio como precursores unimoleculares. O processo de síntese baseia-se em aquecer o solvente (TOPO) até à temperatura desejada e posteriormente ser adicionado de uma só vez o precursor dissolvido num segundo solvente (TOP). Este método de preparação permite que aquando da injeção do precursor, haja um aumento rápido da supersaturação do sistema, levando à formação de um elevado número de pequenos núcleos de sólido (*nucleation*). Com a formação destes núcleos há o consumo rápido do precursor, levando a que a supersaturação volte a descer, impedindo que haja uma segunda nucleação. A solução de precursor é adicionada a uma temperatura mais baixa, fazendo com que a temperatura do sistema diminua e, conseqüentemente, a supersaturação, uma vez que esta é uma função da temperatura. Após a adição, a temperatura volta a subir para uma temperatura denominada de temperatura de

“crescimento”, em que os núcleos crescem simultaneamente, sem a ocorrência de uma segunda nucleação, que levaria a um aumento da distribuição de tamanhos do produto. Com um controlo cuidadoso do perfil de saturação e evitando a ocorrência de uma segunda nucleação, é possível atingir uma polidispersividade entre 4-6%. Contudo, este controlo é bastante difícil, uma vez que com o contínuo crescimento dos núcleos, a quantidade de precursor na solução vai sendo cada vez menor, levando a um decréscimo da supersaturação novamente. O crescimento é dividido em duas fases. A primeira é chamada de *focusing*, onde todas as partículas crescem ao mesmo tempo, embora as mais pequenas cresçam mais rapidamente que as maiores, levando a uma baixa polidispersividade. Mas devido ao rápido decréscimo do precursor, que é consumido pelas partículas em crescimento, há um decréscimo na supersaturação. Assim, entra-se na segunda fase de crescimento chamada de *defocusing*. Com o precursor praticamente consumido, a única forma de os NC continuarem o seu crescimento é à custa da dissolução dos NC mais pequenos. Assim o sistema entra num equilíbrio entre a dissolução e o crescimento dos NC, ou seja, os NC de menor dimensão irão dissolver-se e redepositar nos nanocristais maiores, levando a um aumento da polidispersividade. Este efeito é chamado de *Ostwald ripening* [37]. A técnica implementada no presente trabalho é chamada de método de aquecimento em lote, ou em “batch”, em que, ao contrário do método de injeção a quente, a mistura de reagentes é feita geralmente à temperatura ambiente, sendo a solução posteriormente aquecida à temperatura desejada. Esta técnica proporciona a formação de NP com uma uniformidade de tamanhos de partícula comparável à obtida pelo método de injeção a quente, na maioria dos casos, com a vantagem de ser uma técnica de maior simplicidade, o que torna a produção em larga escala de NP muito mais simples. Estudos realizados na preparação de NP de óxidos de ferro, demonstraram que o mecanismo do aquecimento em “batch” segue uma cinética semelhante ao descrito para o método de injeção a quente [38, 39]. Na figura 1.10 apresenta-se um gráfico que mostra a evolução da supersaturação do sistema com as diferentes fases de formação dos NC. Durante o processo podem ser usados um ou mais agentes tensioativos, de forma a evitar-se o segundo processo de crescimento, controlando o tamanho e forma das NP [39]. Diferentes agentes tensioativos irão provocar a formação de NC de diferentes formas [18].

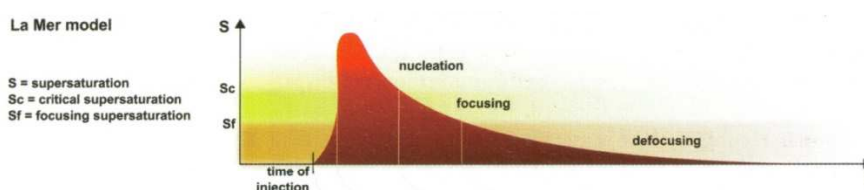


Figura 1.10 – Evolução da supersaturação do sistema com as diferentes fases de formação dos NC [18]

O uso de hexadecilamina-TOPO-TOP na preparação dos NC permite um melhor controlo, quando comparado com o uso de TOPO-TOP, sobre a dinâmica de crescimento das NP, resultando no aparecimento de amostras com uma polidispersividade mais reduzida, sendo este facto atribuído ao processo de passivação da superfície das NP pela amina alifática [21].

O solvente TOPO apresenta como grande desvantagem o facto de ser tóxico, e por isso prejudicial para o meio ambiente [40, 41]. Assim, torna-se necessário a substituição do TOPO por um outro solvente menos tóxico, estável à temperatura de trabalho e menos perigoso, sendo os líquidos iónicos candidatos possíveis. Estes por sua vez apresentam a desvantagem de serem caros.

### **1.3. Líquidos iónicos em síntese de nanomateriais**

Os líquidos iónicos (LI) são definidos como sendo sais com um ponto de fusão inferior a 100°C, sendo por isso, na sua maioria, líquidos à temperatura ambiente [42-44]. Constituídos por um anião e um catião, em que normalmente o catião é orgânico e o anião é inorgânico. Variando os catiões e/ou os aniões que constituem os LI, estes apresentam diferentes propriedades, sendo por isso chamados de *designer solvents* [43]. São estas mesmas propriedades específicas que lhes conferem o interesse e o protagonismo dado pelas mais variadas equipas de investigação, tais como a sua baixa volatilidade, capacidade de servir como solvente aos mais variados tipos de compostos, grande estabilidade térmica e química, baixa toxicidade, entre outras [45, 46]. Algumas das mais usuais aplicações dos LI são como meio reacional [33, 47], solventes para processos de extração [48], ou até como componentes em sistemas de polimerização [49, 50].

Uma vez que possuem baixa volatilidade e elevada estabilidade térmica, os líquidos iónicos têm sido propostos como novos solventes para sínteses de NP, substituindo os solventes orgânicos convencionais, tornando os processos de síntese menos poluentes [27, 46]. Para além disso, os líquidos iónicos demonstram ser agentes passivantes, influenciando no tamanho e forma das NP sintetizadas. O LI ao funcionar como agente passivante, provoca uma redução da energia de superfície dos planos polares dos cristais inorgânicos através de interações electroestáticas fortes entre o líquido iónico e as superfícies dos cristais [51]. NC de ferrite [52], sulfureto de cádmio [33], sulfureto de cobre [27], sulfureto de zinco [53], ouro [54], são alguns exemplos das nanoestruturas obtidas seleccionando um LI adequado como meio reacional.

#### **1.4. Objetivos da investigação e plano geral da tese.**

O objetivo principal do trabalho é explorar a síntese de NC de sulfureto de cobre através da decomposição térmica de precursores unimoleculares do tipo dialquilditiocarbamato de cobre (II), em líquidos iónicos. Para tal será realizada a síntese dos precursores e completa caracterização, de forma a garantir a pureza do precursor usado. Os LI utilizados para a execução do trabalho serão escolhidos atendendo à sua estrutura, à sua estabilidade térmica dentro da temperatura de trabalho e à solubilidade do precursor nos mesmos, optando-se pelos LI em que os precursores apresentavam maior solubilidade. A metodologia de síntese utilizada é a de aquecimento em “batch”, envolve unicamente o uso do líquido iónico escolhido e o precursor a decompor. Além disso, ao combinar-se o facto de LI não degradar à temperatura de trabalho, com o uso de um precursor unimolecular, espera-se uma síntese de NC de sulfureto de cobre mais segura, evitando o uso de precursores tóxicos e de difícil manuseamento, e mais sustentável, uma vez que o LI poderá ser recuperado e reutilizado. O facto de se utilizar uma metodologia simples, confere-lhe a vantagem de poder ser utilizada na produção de NC em larga escala. Efeitos do LI sobre os NC obtidos serão também estudados, nomeadamente quanto à sua estequiometria, fase cristalina, morfologia e propriedades óticas.



## **2. Precursores tipo ditiocarbamato de cobre (II):**

### **Síntese e caracterização**

---



## 2.1. Síntese e caracterização química dos precursores de cobre (II)

Foram usadas duas metodologias para a preparação dos complexos de DTC, sendo o procedimento experimental descrito de forma detalhada no capítulo 5. Os vários DDTc serão referidos ao longo da discussão pela sua fórmula química.

Para a preparação do dietilditiocarbamato de cobre (II) ( $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ), a metodologia usada foi o método de adição direta, utilizando-se uma solução aquosa de dietilditiocarbamato de sódio (I) ( $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ ) como fonte do ligando. Ao adicionar-se esta solução à solução aquosa de íons  $\text{Cu}(\text{II})$ , com razão estequiométrica de 2:1, obteve-se um precipitado de cor castanha, tal como indicado na literatura [8]. No final da síntese, o produto obtido foi recristalizado em acetona quente, de forma a aumentar a sua pureza, obtendo-se cristais de cor castanho escuro.

Para a síntese do dibutil e dihexilditiocarbamato de cobre (II) ( $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$  e  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$  respetivamente) utilizou-se o método de inserção de  $\text{CS}_2$ , fazendo reagir a amina secundária apropriada, na presença de íons de  $\text{Cu}(\text{II})$  e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). No final da síntese obtiveram-se cristais de cor castanho escuro, tal como os obtidos para o precursor  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ .

Após a síntese dos três complexos de ditiocarbamato de cobre (II) procedeu-se à sua caracterização química, confirmando-se assim que se tratava dos complexos desejados. Todos os resultados obtidos pelas diferentes técnicas encontram-se no Anexo A para eventual consulta.

A composição química dos complexos preparados, foi feita por análise elementar do sólido obtido, apresentando-se os valores teóricos e experimentais na tabela 2.1, verificando-se que estes valores são concordantes dentro da margem de erro da técnica.

**Tabela 2.1 – Resultados da análise elementar e respetivos valores teóricos, para os complexos sintetizados**

Complexo	M (mol/g)	Análise elementar (%)			
		C	H	N	S
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	360.15	33.51 (33.36)	4.975 (5.60)	7.58 (7.78)	35.44 (35.62)
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$	472.3	44.78 (45.77)	6.85 (7.68)	5.525 (5.93)	28.02 (27.16)
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$	584.53	53.95 (53.43)	8.11 (8.97)	4.605 (4.79)	22.83 (21.94)

Os complexos sintetizados foram posteriormente analisados por espectroscopia vibracional (FTIR e Raman). Como bandas diagnóstico, é esperada a presença de uma banda forte situada na região 1450-1550  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à elongação da ligação C-N, tendo esta ligação um caráter intermédio entre o de ligação dupla e a de ligação simples. Na região 960-1000  $\text{cm}^{-1}$  espera-se uma única banda forte, típica da elongação da ligação C-S em complexos onde o ligando bidentado DTC se encontra presente [5, 21].

Na tabela 2.2 são apresentadas as bandas características obtidas por FTIR e Raman para os complexos sintetizados, verificando-se a presença das bandas características deste tipo de complexos. O espectro completo é apresentado nas figuras 7.1, 7.2 e 7.3 do Anexo A.

**Tabela 2.2 - Dados obtidos por espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) para os complexos sintetizados**

Complexo	Infravermelho		Raman
	nº de onda/ $\text{cm}^{-1}$ , intensidade relativa		nº de onda/ $\text{cm}^{-1}$
	v(C-N)	v(C-S)	v(C-S)
<b>Cu(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	1504,f	995,m	989
<b>Cu(S<sub>2</sub>CN(n-But)<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	1498,f	968,fr	960
<b>Cu(S<sub>2</sub>CN(n-Hex)<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	1498,f	981,m	958

f: forte; m: média; fr: fraca

Na tabela 2.3 apresentam-se os resultados obtidos por  $^1\text{H}$  RMN para os complexos sintetizados. Comparando com dados da literatura [21], com os resultados obtidos, é possível identificar os picos obtidos, verificando-se que os compostos obtidos possuem as cadeias alquílicas esperadas.

**Tabela 2.3 - Resultados obtidos por  $^1\text{H}$  RMN dos complexos sintetizados e respetiva atribuição**

Complexo	$\delta/\text{ppm}$ (intensidade, multiplicidade, atribuição)
<b>Cu(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	1.22 [3H, t, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
	3.73 [2H, q, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
<b>Cu(S<sub>2</sub>CN(n-But)<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	0.94 [3H, t, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
	1.25 [2H, m, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
	1.32 [2H, m, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
	3.73 [2H, t, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
<b>Cu(S<sub>2</sub>CN(n-Hex)<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b>	0.90 [3H, t, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
	1.22 [2H, m, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
	2,32 [6H, m, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]
	3,73 [2H, t, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ]

t-triplete, q- quarteto, m-multiplete

Uma vez que a técnica a utilizar para a síntese de NC envolve a decomposição de precursor, será necessário ter uma ideia do comportamento dos complexos sintetizados com a temperatura, mais propriamente, obter o perfil de decomposição térmica. No entanto, deve-se ter em conta que a síntese de NC foi realizada por decomposição em solução, pelo que não se pretende estabelecer uma correspondência direta entre a decomposição em sólido e em solução. Na tabela 2.4 encontram-se a gama de temperaturas de degradação dos complexos sintetizados, podendo-se verificar a influência do tamanho da cadeia carbonada na temperatura de degradação dos precursores. Encontra-se na mesma tabela o cálculo teórico da variação de massa durante a análise e o resultado obtido pela técnica. O cálculo da perda de massa teórico foi feito assumindo a seguinte reação de decomposição [35]:

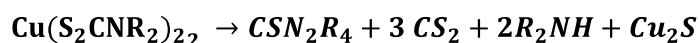
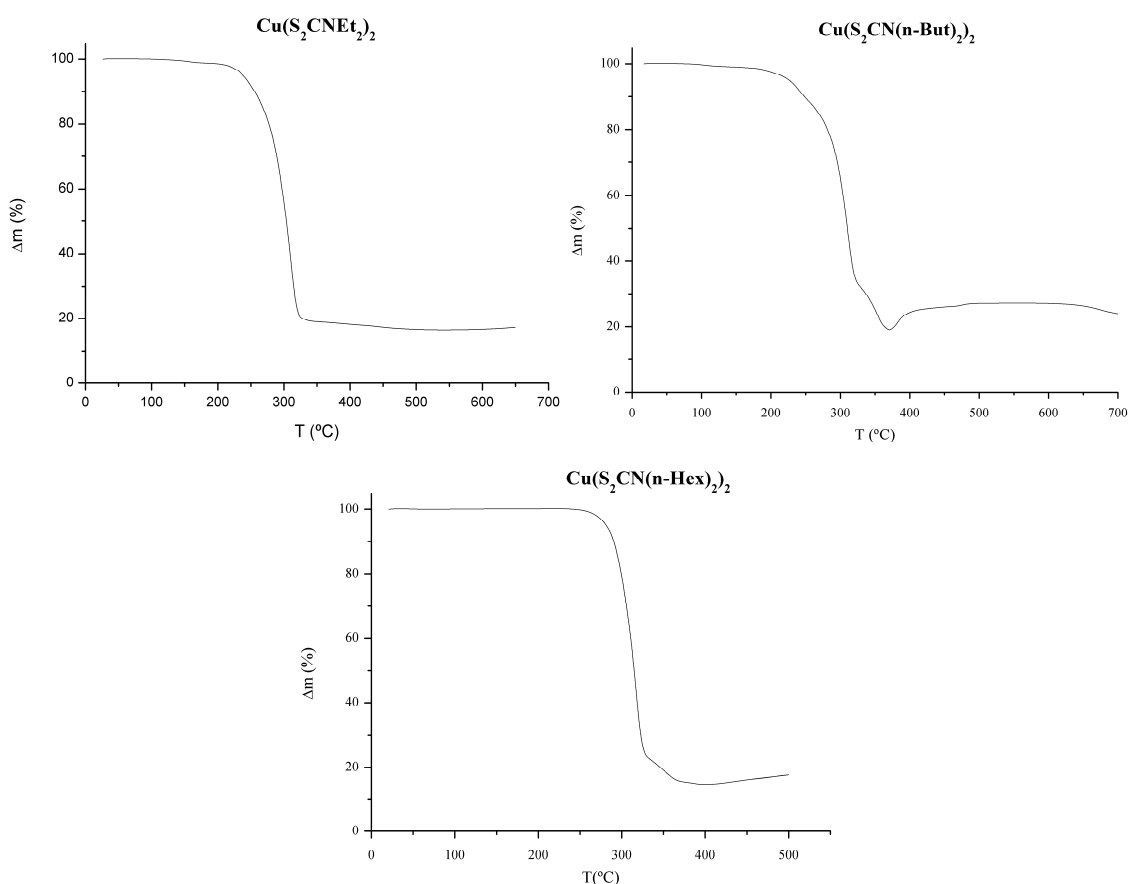


Figura 2.1 – Equação química de decomposição do precursor dialquilditiocarbamato de cobre (II)

Tabela 2.4 - Dados obtidos por TGA, e da perda de massa experimental e teórica dos precursores analisados

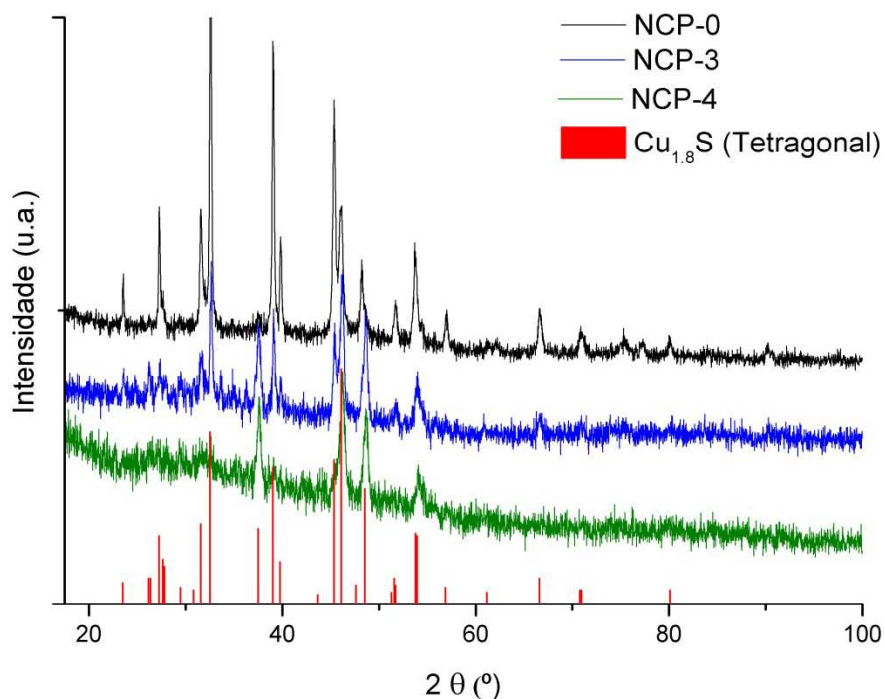
Complexo	$\Delta m_{\text{exp}}/\Delta m_{\text{teo}} (\%)$	$\Delta T (^{\circ}\text{C})$
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	82,8/77,9	224.1 – 328.9
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$	83,7/83,2	215.7 – 398.1
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$	82,7/86.38	262.3 – 366.8

Através da análise termogravimétrica (TGA) (figura 2.2), verifica-se que os complexos degradam num único passo, correspondendo à formação de  $\text{Cu}_2\text{S}$ , sem a presença de um segundo e terceiro passo, que poderia corresponder à formação de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{CuO}$ , respectivamente. Estes resultados são consistentes, uma vez que a decomposição foi realizada em atmosfera de azoto e não na presença de oxigénio [55].

**Figura 2.2 – Termogramas para os complexos sintetizados**

Os resultados da perda de massa obtida experimentalmente e por cálculos teóricos encontram-se próximos, verificando-se um pequeno desvio para o precursor  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ , em que se verificou uma perda de massa experimental mais elevada que a calculada teoricamente. Para o  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$  verifica-se um aumento de massa a seguir à decomposição. Poderá ter ocorrido a formação de  $\text{CuS}$  que posteriormente converteu-se em  $\text{Cu}_2\text{S}$ , levando ao aumento da massa observado. Seguidamente o  $\text{Cu}_2\text{S}$  poderá ter-se convertido novamente em  $\text{CuS}$ .

Na figura 2.3 apresentam-se os difratogramas obtidos por difração de raios-X (XRD) dos produtos obtidos pela decomposição dos precursores dietil, dibutil e dihexilditiocarbamato (NCP-0, NCP-3 e NCP-4 respetivamente), em sólido, tendo sido feita a decomposição num forno tubular a 500°C, durante 2 horas e sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Esta decomposição foi realizada com o objetivo de comparar os resultados obtidos quanto à fase cristalina neste tipo de decomposição com os obtidos quando a decomposição é feita em solvente. Os dados obtidos na figura 2.3 indicam que os sólidos obtidos são constituídos predominantemente pela fase tetragonal de  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$  (*dignite*).



**Figura 2.3 - Difratogramas de raios-X dos produtos obtidos pela decomposição dos precursores em sólido**

Sceney et al. [35] publicaram um estudo sobre a decomposição térmica do precursor  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ , propondo um mecanismo para a sua decomposição em fase sólida onde o sulfureto de cobre obtido tem a estequiometria  $\text{Cu}_2\text{S}$  (*calcocite*). No mecanismo proposto é considerado um passo onde ocorre a redução do Cu(II) para Cu(I), explicando o aparecimento do sulfureto de cobre de estequiometria  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Na decomposição realizada, o sulfureto de cobre obtido tem a estequiometria  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (*dignite*), verificando-se a redução do cobre (II) para os três precursores. O facto de se ter obtido sulfureto de cobre de estequiometria diferente ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  em vez de  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) poderá dever-se ao facto de o sistema utilizado não apresentar o mesmo equilíbrio termodinâmico que o dos autores referidos, uma vez que o sistema cristalino obtido (tetragonal) revela que a fase de sulfureto de cobre obtido trata-se na verdade de uma fase metaestável de sulfureto de cobre  $\text{Cu}_2\text{S}$  [20].

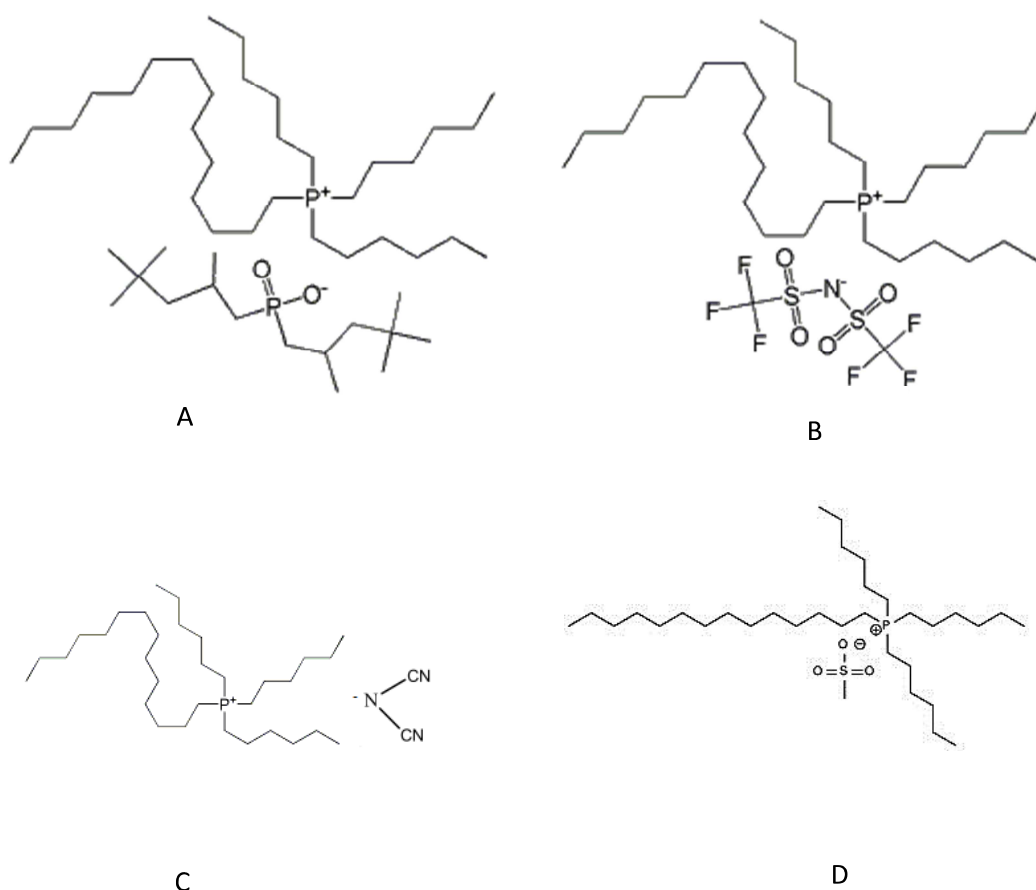
Resumindo, através da caracterização feita aos compostos sintetizados, é possível concluir que estes tratam-se dos DDTC de cobre esperados e decompõem termicamente em  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  por pirólise a seco sob  $\text{N}_2$ .

### **3. Síntese de nanocristais de sulfureto de cobre em líquidos iônicos**

---

### 3.1 Propriedades dos líquidos iônicos usados e solubilidade dos precursores

Os LI escolhidos pertencem à classe dos fosfônios, sendo classificados com base no seu catião. Na figura 3.1 são apresentadas as fórmulas estruturais dos LI estudados.



**Figura 3.1 – Fórmula estrutural dos LI estudados:**

**A –THTDP fosfinato**

**B - THTDP NTf<sub>2</sub>**

**C - THTDP N(CN)<sub>2</sub>**

**D - THTDP CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>**

A maior vantagem dos fosfônios em relação aos outros tipos de LI é a sua elevada estabilidade química e térmica. Os LI do tipo fosfônio têm ainda a particularidade de serem mais baratos quando comparados com outros tipos de LI, o que tem feito com que sejam alvo de diversos estudos para a sua implementação em sínteses químicas e extração em fase líquida [56, 57].

Uma vez que um dos critérios adotados para a escolha do LI na síntese de NC é a capacidade de dissolver os precursores, realizou-se um estudo de solubilidade dos três precursores em quatro LI diferentes. Estes quatro LI foram ainda escolhidos pela sua hidrofobicidade e possibilidade de utilização a temperaturas na gama dos 200-300°C sem que ocorra a sua degradação. De forma a verificar a banda de absorção dos vários precursores, mediu-se o espectro de absorvência dos precursores em metanol, sendo os mesmos apresentados na figura 3.2. Verificou-se a presença de dois picos nos três espectros, tendo-se utilizado o pico correspondente ao máximo de absorvência, correspondente ao comprimento de onda de 432 nm para os três precursores.

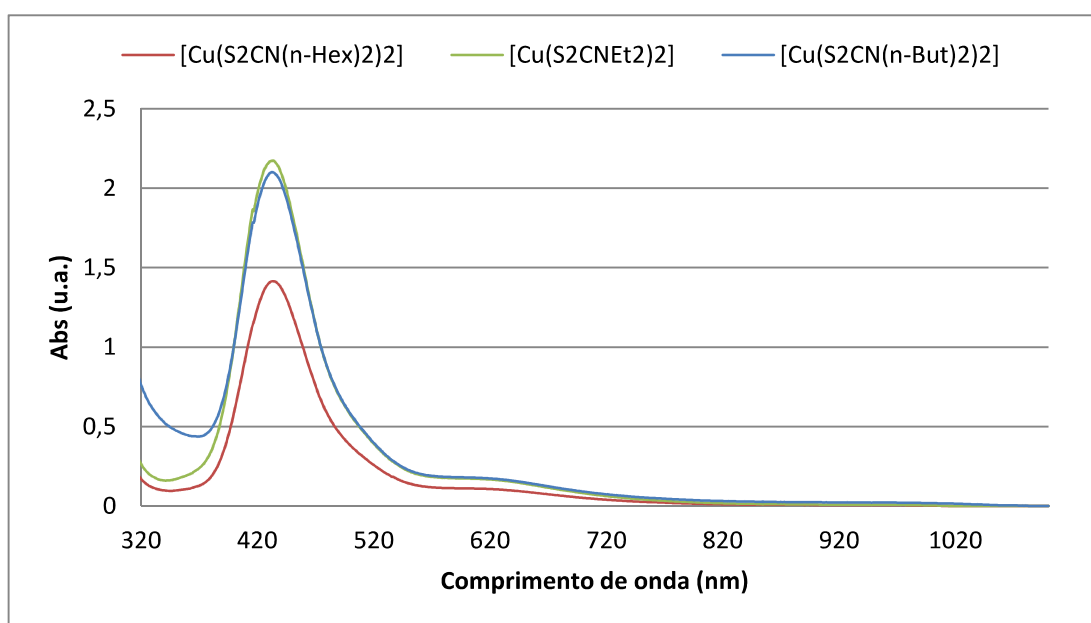


Figura 3.2 – Espectros UV-vis dos vários precursores em metanol

O objetivo de se utilizar DDTC com cadeias carbonadas de diferentes tamanhos seria verificar se estas não teriam influência nos NC formados, mais concretamente, na variação da solubilidade dos mesmos nos LI. Na tabela 3.1 encontram-se os resultados da solubilidade dos vários precursores no LI estudados. Para o cálculo das solubilidades, foi-se adicionando pequenas quantidades de precursor a cada um dos LI, colocando-se de seguida em agitação, até que o precursor não dissolvesse mais, ficando em suspensão no LI. Após isso, retirava-se uma alíquota, medindo-se a sua massa, da solução de LI com precursor e após diluição da mesma em metanol, retirou-se o espectro UV, a partir do qual se calculou o valor da solubilidade, com o auxílio de retas de calibração (Anexo B). A metodologia experimental utilizada encontra-se descrita detalhadamente no ponto 5.4, do capítulo 5.



Tabela 3.1 – Valores de solubilidade dos precursores nos quatro LI utilizados (A, B, C, D)

Solubilidades					
Precursor	LI				
		THTDP Fosfinato	THTDP NTf <sub>2</sub>	THTDP N(CN) <sub>2</sub>	THTDP CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>
Cu(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Solubilidade (mol/dm <sup>3</sup> )	0	1,61E-02	5,13E-02	1,84E-02
Cu(S <sub>2</sub> CN(n-But) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Solubilidade (mol/dm <sup>3</sup> )	0	2,99E-02	7,16E-02	1,94E-02
Cu(S <sub>2</sub> CN(n-Hex) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Solubilidade (mol/dm <sup>3</sup> )	0	1,79E-02	5,07E-02	1,40E-02

Verifica-se pela análise da tabela de solubilidades que o LI THTDP Fosfinato não tem capacidade de solubilizar nenhum dos precursores em estudo, uma vez que o espectro UV-vis das soluções de precursor com este LI não apresenta nenhum pico para a banda de absorção do precursor (432 nm). Por sua vez, os valores mais altos de solubilidade são obtidos para o precursor  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$  em todos os LI, sendo este posteriormente usado a quando da variação do LI na síntese de NC, e em particular para o LI THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$  a solubilidade foi maior.

### 3.2 Síntese de nanocristais de $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$

A síntese de NC foi levada a cabo após a caracterização dos precursores obtidos. Foram realizados vários processos de síntese variando o solvente. Todas as sínteses foram feitas sob as mesmas condições e seguindo a mesma metodologia. Para a realização da decomposição em solvente, foi utilizado um reator de 5 mL, de forma a usar o mínimo de LI possível, devido ao seu elevado custo. No reator foram colocados o solvente com o precursor a decompor, sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , sendo colocado num banho de silicone a 180°C durante três horas. No final da reação, foi adicionada à mistura reacional metanol, para que os NC precipitassem, seguindo-se da sua lavagem com metanol, deixando-se posteriormente a secar à temperatura ambiente.

Os pós obtidos foram identificados por XRD, sendo os resultados apresentados e discutidos. Na tabela 3.2 encontra-se um resumo das sínteses realizadas, sendo também apresentadas as condições de síntese da fase cristalina obtida.

Tabela 3.2 – Resumo das condições usadas e resultados obtidos na síntese de sulfureto de cobre

Amostra	Precursor	Termólise	Fase cristalina <sup>a</sup>
<b>NC2</b>	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	THTDP $\text{N}(\text{CN})_2$ , 180°C, $\text{N}_2$ , 3 h	$\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ (CuS residual)
<b>NC3</b>	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$	THTDP $\text{N}(\text{CN})_2$ , 180°C, $\text{N}_2$ , 3 h	$\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ (CuS residual)
<b>NC4</b>	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$	THTDP $\text{N}(\text{CN})_2$ , 180°C, $\text{N}_2$ , 3 h	$\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ (CuS residual)
<b>NCP-0</b>	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	500°C, forno tubular, $\text{N}_2$ , 2 h	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$
<b>NCP-3</b>	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$	500°C, forno tubular, $\text{N}_2$ , 2 h	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$
<b>NCP-4</b>	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$	500°C, forno tubular, $\text{N}_2$ , 2 h	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$
<b>NCO-0</b>	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	Oleilamina, 180°C, $\text{N}_2$ , 3 h	CuS
<b>NC5</b>	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$	THTDP $\text{NTF}_2$ , 180°C, $\text{N}_2$ , 3 h	Não identificado
<b>NC6</b>	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$	THTDP $\text{CH}_3\text{SO}_3$ , 180°C, $\text{N}_2$ , 3 h	$\text{Cu}_{7.2}\text{S} + \text{CuS}$

a: atribuição com base na literatura:  $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$  ICDD PDF nº 00-024-0061, CuS ICDD PDF nº 00-001-1281,  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ICDD PDF nº 00-041-0959

O primeiro líquido iônico a ser utilizado foi o THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$ , pois apresenta uma boa estabilidade térmica, os precursores apresentam uma boa solubilidade no mesmo e, devido à sua estrutura química, existe a possibilidade de, no caso de haver uma ligação do anião  $\text{N}(\text{CN})_2$  à superfície NC, ser possível formar estruturas complexas com estes NC, uma vez que este anião poderá ligar-se a outros. A ligação de moléculas de solvente na superfície dos NC é já bastante conhecida, uma vez que o solvente TOPO possuía esta particularidade pois para além de solvente, trata-se também de um agente passivante [40].

Na figura 3.3 é apresentado o difratograma de raios-X dos compostos obtidos na decomposição dos três precursores no LI THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$ . Comparando os três difratogramas, verifica-se que são muito semelhantes, tendo-se identificado os compostos como sendo uma mistura de fases cristalinas com diferentes estequiometrias e sistemas cristalinos. Identifica-se como fase predominante sulfureto de cobre com a estequiometria

$\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ , também conhecida como *dignite* (*high dignite*), com um sistema cristalino cúbico e a fase residual como sendo sulfureto de cobre com a estequiometria  $\text{CuS}$ , conhecido como *covelite*, e um sistema cristalino hexagonal, contudo devido à intensidade relativa dos picos que identificam esta fase ser muito baixa. Através desta primeira análise, é possível tirar algumas conclusões quanto à síntese de NC de sulfureto de cobre neste LI. Em primeiro lugar, demonstra-se que é possível a obtenção de cristais de sulfureto de cobre fazendo a decomposição térmica de precursores unimoleculares do tipo DDTC de  $\text{Cu(II)}$  em LI, atingindo-se assim um dos objetivos deste trabalho. Em segundo, a estequiometria obtida indica a ocorrência de uma reação de redução do  $\text{Cu(II)}$  para  $\text{Cu(I)}$  durante a síntese, não sendo claro se esta reação é devido à presença do LI ou do próprio mecanismo de decomposição do DDTC.

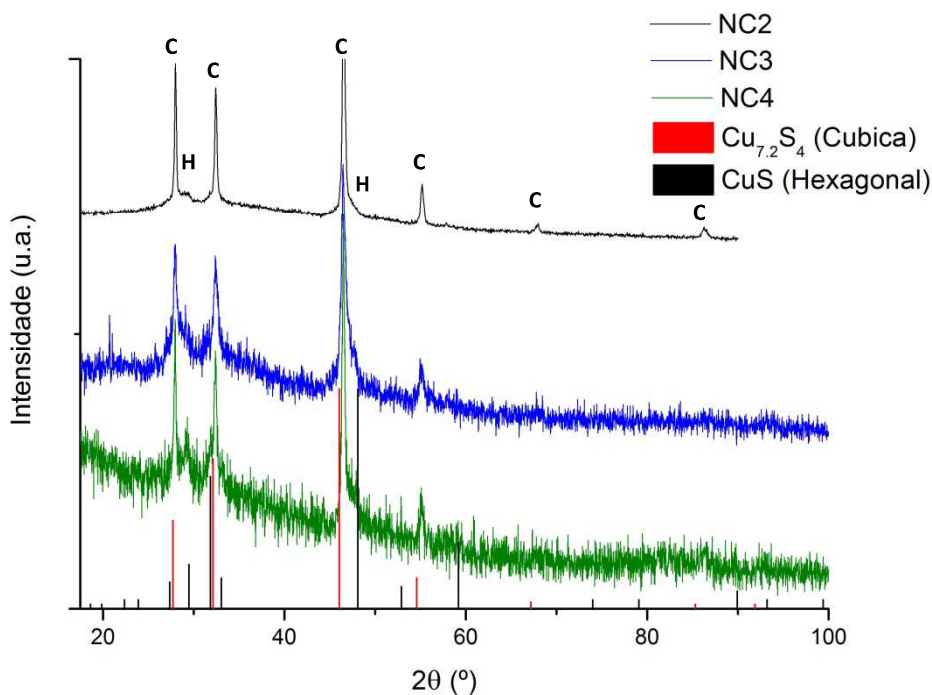


Figura 3.3 – Difratogramas de raios-X dos pós NC2, NC3 e NC4 (C- Cúbica, H- Hexagonal)

Observando o diagrama de fases do sistema  $\text{Cu-S}$  apresentado na figura 1.7, verifica-se que para a temperatura de trabalho ( $180^\circ\text{C}$ ) e percentagem atômica de enxofre usada (80%), a fase cristalina termodinamicamente estável seria a covelite ( $\text{CuS}$ ), sendo obtida esta fase de uma forma residual. A estequiometria obtida indica a ocorrência de uma reação de redução do  $\text{Cu(II)}$  para  $\text{Cu(I)}$  durante a síntese, não sendo claro se esta reação é devido à presença do LI ou do próprio mecanismo de decomposição do DDTC. Contudo, uma vez que se observa a formação de cristais com duas estequiometrias diferentes,

podemos colocar a hipótese de existirem dois mecanismos de formação diferentes em competição, em que num ocorre a redução do Cu (II) para Cu (I) e formam-se NC de estequiometria  $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$ , e noutro dá-se a quebra de uma das ligações Cu-S, formando-se NC de estequiometria CuS.

Comparando a fase cristalina do sulfureto de cobre obtido pela degradação térmica em sólido (apresentada no capítulo 2) com a fase obtida pela síntese com o LI THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$ , verifica-se que em ambos os processos ocorre a redução do Cu(II) para Cu(I), contudo o sistema cristalino do sulfureto de cobre obtido em ambos os processos é diferente, sendo o sistema cristalino do sulfureto de cobre obtido pela decomposição térmica em sólido tetragonal, e a do sulfureto de cobre obtido no LI THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$  cúbico. Estes resultados sugerem que a ocorrência da redução do cobre seja um passo do mecanismo de degradação do precursor, não envolvendo necessariamente o LI, contudo verifica-se que o LI tem efeito ao condicionar a fase cristalina obtida.

Contudo, testou-se mesmo assim a eventualidade de a reação de redução do Cu (II) para Cu(I) ser provocada por um efeito do LI. Para isso, realizou-se a decomposição do precursor  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  em oleilamina, mantendo todas as condições de reação iguais às usadas com o LI, nomeadamente a temperatura e tempo de reação ( $180^\circ\text{C}$  durante 3 horas), bem como o volume de solvente utilizado (4 mL). A identificação do produto obtido foi feita por XRD, sendo o difratograma resultante apresentado na figura 3.4. O sólido obtido foi identificado como tratando-se de sulfureto de cobre, tipo CuS (covelite), e correspondendo à fase cristalina hexagonal. Ao contrário do que aconteceu para o LI, quando a decomposição é realizada em oleilamina, obtêm-se a formação de sulfureto de cobre com uma única estequiometria, para além de não se verificar a redução do cobre (II). É possível concluir que existe uma diferença no mecanismo de decomposição para quando esta é realizada em fase sólida ou em solução. Para que um soluto seja solúvel num solvente, terão de existir interações entre as moléculas dos dois compostos, levando a que as interações entre moléculas do precursor não sejam tão significativas. Ao colocar-se esta hipótese, estamos a admitir que as moléculas de DDTC de cobre (II) em solução deixam de estar sob a forma de estrutura dimérica centro-simétrica para se encontrar como estrutura de geometria planar quadrada (ver figura 1.5). Uma vez que, para se considerar a redução do Cu(II) para Cu(I) como parte do mecanismo de decomposição do precursor, é necessário admitir que os DTC encontram-se sob a forma de estruturas diméricas centro-simétricas, esta hipótese pode justificar o facto de não se verificar a redução do cobre para quando oleilamina é usada

como solvente. As interações solvente-soluto também podem ser consideradas no caso de se utilizar o LI THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$  como solvente para a síntese dos nanocristais de sulfureto de cobre, fundamentando a hipótese de a reação de redução do  $\text{Cu}(\text{II})$  para  $\text{Cu}(\text{I})$  ser devida a um efeito provocado pelo LI.

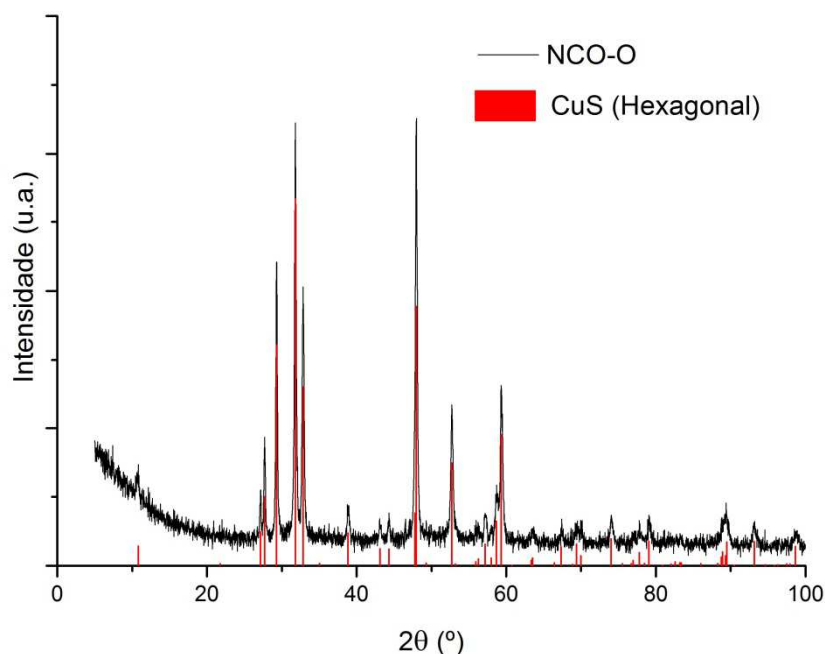
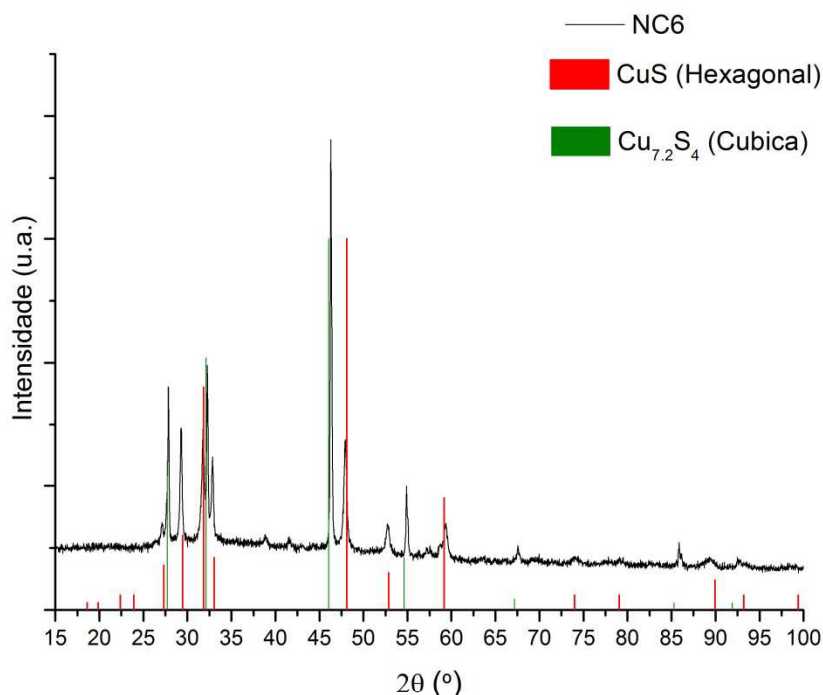


Figura 3.4 – Difratoograma de raios-X do pó NCO-0

Realizou-se a decomposição do precursor  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$  num outro LI, de forma a verificar a possibilidade de se obter um produto com diferentes características. A mesma metodologia de síntese foi utilizada, variando só o LI, utilizando-se o LI THTDP  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ . A identificação do produto obtido foi feita por XRD, sendo apresentado o difratograma de raios-X do pó obtido na figura 3.5. Tal como na síntese realizada com o LI THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$ , obteve-se uma mistura de nanocristais de sulfureto de cobre com a estequiometria  $\text{CuS}$  (*covelite*) e  $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$  (*dignite*), sendo o sistema cristalino hexagonal e cúbica, respetivamente. Verifica-se que as mesmas fases de sulfureto de cobre são obtidas para os dois LI utilizados (THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$  e THTDP  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ ).



**Figura 3.5 - Difratoograma de raios-X do pó NC6**

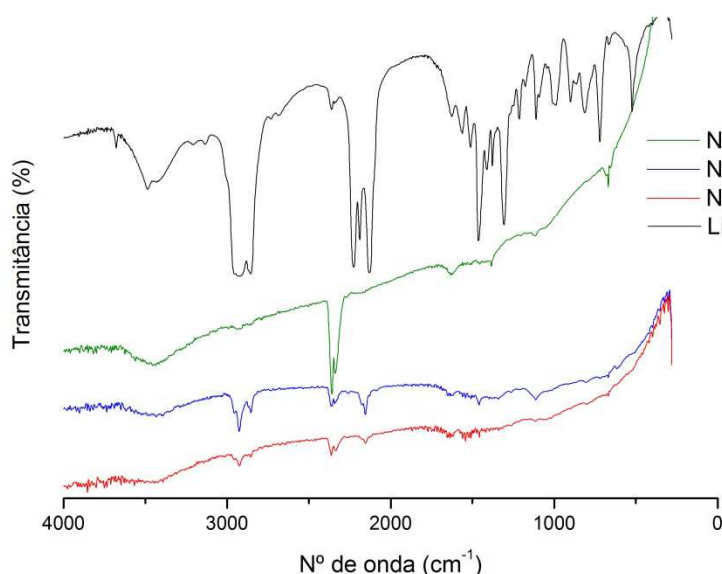
Uma vez que a mudança de solvente utilizado levou à obtenção de NC de diferentes estequiometrias e cristalinidade, coloca-se a hipótese de ser possível controlar a fase cristalina e a estequiometria dos NC obtidos, modificando o solvente utilizado.

Foi utilizado um terceiro LI ( $\text{THTDP NTf}_2$ ) foi utilizado para a decomposição do precursor  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$  de forma a influência do LI no produto final obtido. Na figura 3.6 apresentam-se duas imagens das amostras NC6 e NC5, sendo a NC6 representativa para todos os outros NC obtidos em LI. Verifica-se que o produto final obtido possui uma cor diferente dos outros obtidos nas diversas experiências efetuadas. O produto foi analisado por XRD, não se conseguindo identificar o produto. Contudo, verifica-se que não se trata de sulfureto de cobre, o que comprova o efeito do LI no produto final obtido. Estes efeitos podem ser estudados de uma forma mais aprofundada, variando não só o anião do Li utilizado, como também o seu cátion.



**Figura 3.6 – Fotografias digitais das amostras NC6 e NC5 (A e B respectivamente)**

Os compostos sintetizados nos LI C e D foram caracterizados por FITR, sendo os espectros obtidos apresentados nas figuras 3.7 e 3.8, respectivamente. Apresenta-se também os espectros IV dos LI utilizados nas sínteses dos compostos referidos, de forma a compara-los. A comparação entre os espectros IV dos compostos e do LI usado na síntese dos mesmos permite verificar a existência de algumas bandas atribuídas ao LI, em que para amostras NC2, NC3 e NC4 verificam-se a presença de bandas a  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ , a  $2130\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ , a  $1112\text{ cm}^{-1}$  e a  $670\text{ cm}^{-1}$ , podendo-se constatar a sua presença no produto sintetizado. Para a amostra NC6 atribuem-se as bandas a  $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ , a  $1637\text{ cm}^{-1}$ , a  $1465\text{ cm}^{-1}$ , a  $1195\text{ cm}^{-1}$ , a  $1039\text{ cm}^{-1}$ , a  $767\text{ cm}^{-1}$  e a  $551\text{ cm}^{-1}$  à presença do LI D na amostra, podendo-se constatar também a sua presença na amostra. Contudo, uma vez que não se consegue atribuir nenhum dos picos apresentados a uma ligação entre o LI e os NC, não é possível concluir se este se encontra ligado aos NC e assim, passivando-os.



**Figura 3.7 – Espectros IV dos pós NC2, NC3 e NC4, e do LI C**

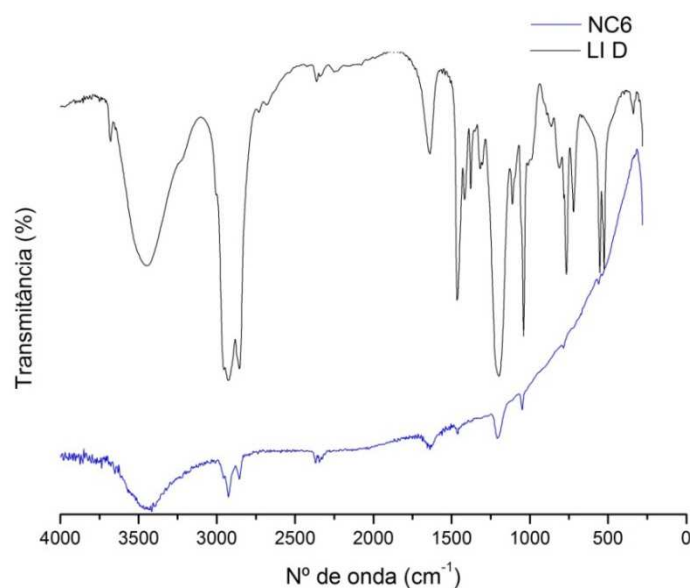
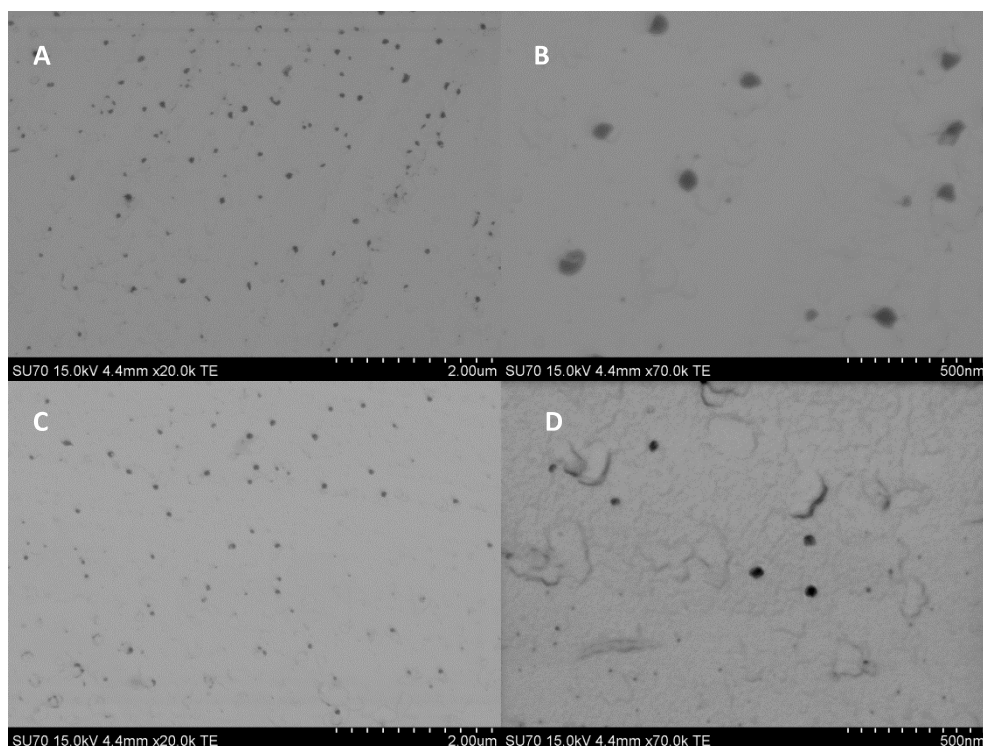


Figura 3.8 – Espectros IV do pó NC6 e do LI D

### **3.3 Morfologia e propriedades óticas dos nanocristais sintetizados**

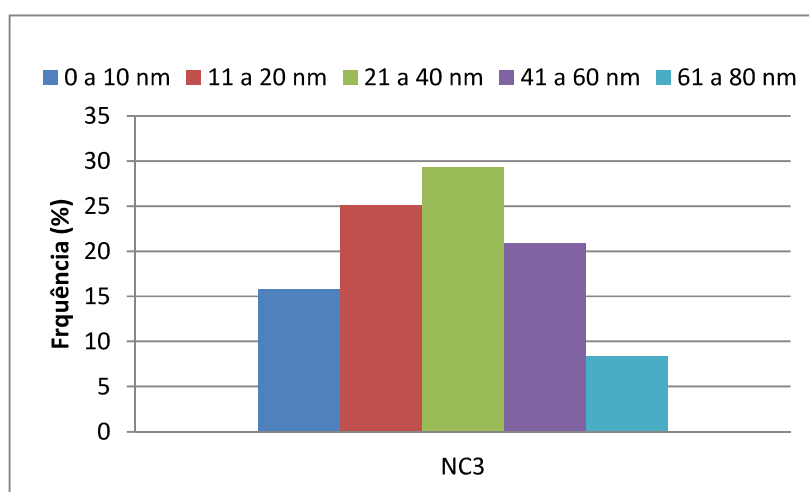
A morfologia dos NC obtidos foi avaliada recorrendo a imagens STEM (Scanning transmission electron microscopy ou microscópio eletrónico de varrimento e transmissão). Para tal escolheram-se duas amostras representativas, a NC3 e a NC6, de forma a avaliar se o LI utilizado tem efeito na morfologia dos NC obtidos. Na figura 3.9 são apresentadas duas imagens de cada uma das amostras escolhidas a diferentes ampliações, mostrando que os NC obtidos possuem uma morfologia esferoide, não sendo esferas perfeitas





**Figura 3.9 – Imagens de STEM dos nanocristais obtidos em LI (A e B – NC3 a diferentes ampliações; C e D – NC6 a diferentes ampliações)**

Foi feita uma avaliação da distribuição do tamanho de partícula para as duas amostras, sendo apresentados nas figuras 3.10 e 3.11 dois histogramas para as amostras NC3 e NC6, respectivamente. A média do tamanho de partícula para cada uma das amostras foi também calculada, bem como o desvio padrão. Para a amostra NC3 a média do tamanho de partícula foi de  $30 \pm 19$  nm.



**Figura 3.10 – Histograma da distribuição de tamanhos de partícula para a amostra NC3**

Contudo a amostra NC6 apresenta uma dispersão de tamanhos de partículas muito mais larga que a amostra NC3, tendo um intervalo de tamanho entre 6-200 nm, considerando-se assim dois tipos de distribuições de partícula, um dentro do intervalo de 6-80 nm, sendo a média de  $32 \pm 18$  nm, e outro dentro do intervalo 80-200 nm, sendo a média do tamanho de partículas de  $119 \pm 19$  nm. A larga distribuição de tamanhos de partícula obtidos pode dever-se à ocorrência da segunda etapa de crescimento (*defocusing*), sendo possível verificar esta hipótese num trabalho futuro, reduzindo o tempo de reação.

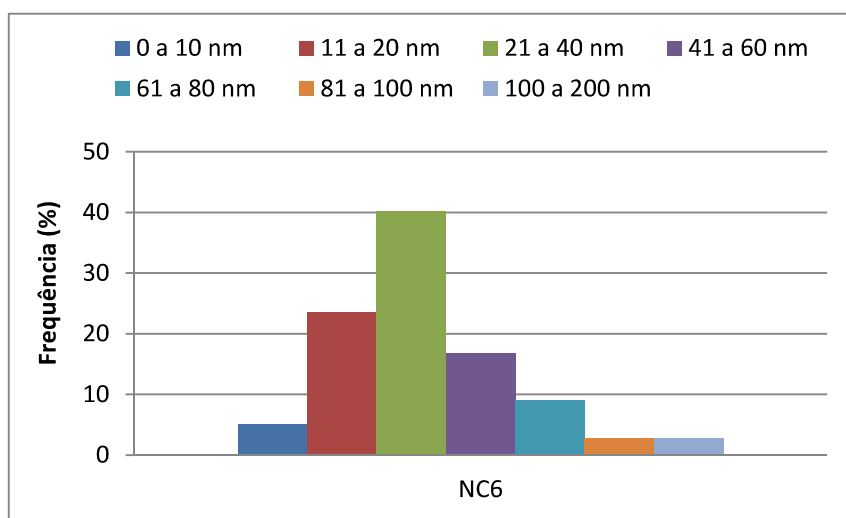


FIGURA 3.11 - Histograma da distribuição de tamanhos de partícula para a amostra NC6

É possível concluir que ambas as amostras possuem uma larga dispersão de tamanhos sendo isso comprovado tanto pelos histogramas apresentados como pela média do tamanho de partícula, contudo para as NC preparadas com LI THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$  o tamanho máximo é próximo de 80 nm, enquanto que para o LI THTDP  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  o tamanho máximo de partícula é de aproximadamente 200 nm. Este facto poderá ser indicativo de que o LI THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$  proporciona a obtenção de NC de tamanhos mais reduzidos. Contudo, se atentarmos na distribuição de tamanhos, vemos uma boa parte das partículas sintetizadas no LI THTDP  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  possuem um tamanho entre os 21 e 40 nm, ao contrário dos NC preparados no LI THTDP  $\text{N}(\text{CN})_2$  cuja distribuição do tamanho de partícula é um pouco mais uniforme. Contudo, as dimensões dos NC parecem ser demasiado elevadas para se verificar um efeito de confinamento quântico, tendo-se comprovado isto mesmo obtendo o espectro UV-vis dos NC sintetizados em LI (NC2, NC3 e NC4), sendo estes apresentados na figura 3.12. As propriedades óticas dos NC de sulfureto de cobre são bastante importantes pelo

efeito de confinamento quântico que as mesmas apresentam. Ao se diminuir o tamanho de partícula deste material, o hiato ótico irá aumentar.

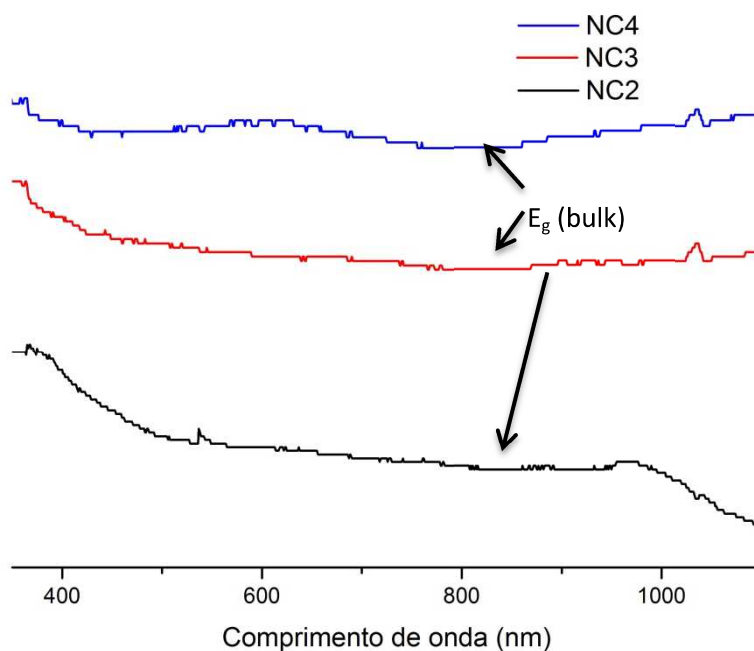


Figura 3.12 – Espectros de UV-vis dos pós NC2, NC3, NC4

Os espectros obtidos apresentam ruído elevado devido à fraca dispersão dos NC no solvente (etanol), contudo tentou-se mesmo assim retirar alguma informação. Por outro lado a pouca quantidade de amostra não permitiu obter espectros de reflectância difusa no visível.

Todos os NC sintetizados em LI são do tipo *dignite*, de estequiometria  $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$ , que apesar de possuir uma estequiometria diferente da *dignite* regular ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ), ambas possuem o mesmo hiato ótico na sua forma macrocristalina de 1,5 eV, esperando-se um desvio deste valor quando na forma nanocristalina, sendo o desvio tanto maior, quanto mais reduzido for o tamanho das partículas obtidas. Contudo, observando os espectros, verifica-se que os NC sintetizados em LI possuem o hiato ótico do material macrocristalino, indicado pela presença de um pico decrescente na absorção do material para comprimentos de onda a rondar os 800 nm, ou seja 1,5 eV, indicando que os NC sintetizados não possuem efeito de confinamento quântico. No caso de os NC apresentarem efeito de confinamento quântico, a banda correspondente ao hiato ótico deveria deslocar-se para comprimentos de onda mais baixos, em relação ao do bulk. Um possível estudo variando outros LI utilizados, bem como a temperatura, quantidade de precursor utilizada e método de agitação poderá

fornecer mais dados quanto à forma de controlar cada uma das características das NC de sulfureto de cobre obtidas, tais como a sua forma, tamanho, propriedades óticas e fase e sistema cristalino.



## 4. Conclusão

---

Foram sintetizados NC de sulfureto de cobre em LI do tipo fosfônio, utilizando como método de síntese a decomposição de precursores unimoleculares. Embora existam alguns estudos de sínteses de NC de sulfureto de cobre em LI, este trabalho é o primeiro onde se utiliza este tipo de LI para o efeito, bem como a decomposição de precursores unimoleculares do tipo DDTC Cu(II) nos mesmos. Foram utilizados três tipos de precursores DDTC Cu(II), variando a sua cadeia alquílica.

Segundo o estudo de solubilidade realizado, o LI THTDP fosfinato mostrou-se ser incapaz de solubilizar os três precursores em estudo, sendo o LI THTDP N(CN)<sub>2</sub> o que demonstra a maior capacidade de solubilizar os três precursores. O precursor dibutilditiocarbamato de cobre (II) foi o que mostrou ser mais solúvel para todos os LI estudados.

Conclui-se que a decomposição dos três precursores no LI THTDP N(CN)<sub>2</sub> origina sulfureto de cobre com duas estequiometrias distintas, Cu<sub>7,2</sub>S<sub>4</sub> (*high dignite*), com um sistema cristalino cúbico, e CuS, com um sistema cristalino hexagonal. Verifica-se também que o mesmo é obtido para o LI THTDP CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Ao se comparar os resultados da síntese em oleilamina com os obtidos nas sínteses em LI, coloca-se a hipótese da redução do Cu(II) para Cu(I) dever-se ao LI e que nos encontramos na presença de dois mecanismos de decomposição. O efeito do LI no produto de reação foi também verificado quanto à composição do produto obtido, uma vez que realizou-se a decomposição do precursor Cu(S<sub>2</sub>CN(n-But)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> num terceiro LI (THTDP NTF<sub>2</sub>). Este efeito poderá ser estudado mais aprofundadamente, variando não só o anião do LI, como também o catião.

Em relação ao tamanho de partícula obtido, conclui-se que o LI proporciona NC de tamanho nanométrico contudo com elevada dispersão de tamanhos. Um estudo mais aprofundado quanto ao efeito dos LI nas NC obtidas poderá levar à descoberta de um sistema capaz de fornecer NC de sulfureto de cobre com a estequiometria, forma e tamanhos desejados. Para além disso, ao implementar-se LI na síntese de NC de sulfureto de cobre, procura-se desenvolver um processo mais “verde”, uma vez que o líquido iónico ao não se degradar e possuir uma pressão de vapor próxima de zero, pode ser recuperado e reutilizado, sendo necessário algum trabalho de investigação nesse sentido. Pelo que este trabalho demonstrou, a viabilidade do método investigado na produção de NC de semicondutores, como por exemplo sulfureto de cobre. Os resultados apontam para a relevância do LI utilizado na obtenção da fase cristalina do sulfureto de cobre, devendo este aspeto ser explicado no futuro.

## 5. Secção experimental

---



### 5.1. Materiais e reagentes

Todos os reagentes foram utilizados tal como foram adquiridos, à exceção dos LI, tendo-se procedido à sua secagem de forma a retirar qualquer vestígio de água nos mesmos.

#### Reagentes

Acetona P.A.	Sigma-Aldrich, 99,5%
Clorofórmio	Merck, 99%
Dibutilamina	Sigma-Aldrich, 99%
Diclorometano	Fisher Scientific, 99,99%
Dietilditiocarbamato de sódio tri-hidratado	Sigma-Aldrich, puro
Dihexilamina	Sigma-Aldrich, 97%
Dissulfureto de carbono	Panreac, puro
Etanol	Panreac, 99,5%
Hidróxido de Sódio	Acros Organics, 98,5%
Metanol	Fisher Scientific, 99,99%
Nitrato de cobre tri-hidratado	Carlo Erba, 99,5%
Oleilamina	Sigma-Aldrich, puro
THTDP $\text{CH}_3\text{SO}_3$	CYTEC, 96,3 %
THTDP $\text{N}(\text{CN})_2$	CYTEC, 96,5%
THTDP $\text{NTf}_2$	CYTEC, 98,7%
THTDP fosfinato	CYTEC, 93,7 %
Tolueno	Sigma-Aldrich, 99,7%

## 5.2. Equipamentos de análise e preparação das amostras

### Difração de raios X de pós (XRD)

A difração de raios X foi efetuada à temperatura ambiente usando um difractómetro Philips X'Pert MPD usando radiação Cu-K $_{\alpha}$  ( $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ ) a 40kV/50mA. As amostras de nanocompósitos foram prensadas e seguidamente depositadas num substrato de Si antes de analisadas.

### Espetrometria de RMN $^1\text{H}$

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos precursores sintetizados foram registrados usando um espectrofotómetro Brüker DRX Advance 300. As amostras foram preparadas adicionando, num tubo de RMN, uma pequena quantidade de amostra (cerca de 5 mg) a 3 mL de  $\text{CDCl}_3$ . Os espectros foram adquiridos a 300,13 MHz.ii

### Espetroscopia de UV-Vis

Os espectros de absorção de UV-Vis das amostras líquidas foram registados num espectrofotómetro Shimadzu UVmini-1240 (190-1100 nm), usando cuvetes de quartzo e o respetivo solvente como referência.

### Espetroscopia vibracional

**FTIR** - Os espectros de absorção no infravermelho foram registados a partir de pastilhas de KBr (1 %) num espectralómetro com transformadas de *Fourier*, Mattson 7000, para uma gama de números de onda de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 acumulações.

**Raman** - Os espectros de Raman foram obtidos utilizando um espectralómetro com transformadas de *Fourier*, Brüker RFS100/S (laser Nd:YAG, excitação 1064 nm), numa gama de números de onda de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e número de acumulações e potência de laser diversos (em função da amostra). Os espectros foram obtidos a partir de amostras sólidas.

## 5.3. Síntese de precursores do tipo ditiocarbamato de cobre (II)

Todas as sínteses foram realizadas numa hotte, respeitando todos os requisitos de segurança. A adição do reagente  $\text{CS}_2$ , devido ao elevado perigo no seu manuseamento, foi adicionado por um investigador com autorização para tal.

### 5.3.1. Dietilditiocarbamato de cobre ( $\text{Cu}((\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2)$ )

A metodologia seguida para a síntese do  $\text{Cu}((\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2)$  trata-se de uma adaptação de uma metodologia já publicada [8]. Dissolveu-se cerca de 10 mmol de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2,416 g) e de 20 mmol de  $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$  (4,506 g) em 50 mL de água destilada. Posteriormente, colocou-se a solução de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  sob agitação e adicionou-se gota a gota a solução de  $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ , ficando a solução resultante sob agitação durante mais 1 hora, deixando-se posteriormente sob repouso durante mais 3 horas. O precipitado resultante foi então filtrado e lavado com água destilada, sendo depois colocado numa estufa a 40°C durante 24 horas.

#### 5.3.1.1 Recristalização do dietilditiocarbamato de cobre

Dissolveu-se o dietilditiocarbamato de cobre em acetona quente, levando-a quase à ebulição, filtrando-se as impurezas. A solução ficou em repouso durante aproximadamente 24 horas para que o composto recristaliza-se.

### 5.3.2 Dibutil e dihexilditiocarbamato de cobre $\text{Cu}((\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But}_2))_2)$ ; $\text{Cu}((\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex}_2))_2)$

A síntese destes dois precursores foi em tudo igual (adaptada de uma metodologia já publicada [17]), sendo unicamente variada a amina adicionada, em que para o  $\text{Cu}((\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But}_2))_2)$ , a amina adicionada foi a dibutilamina, enquanto que para a síntese do  $\text{Cu}((\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex}_2))_2)$ , a amina adicionada foi a dihexilamina.

Começou-se por preparar uma solução de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em 50 mL de EtOH, sendo colocada em agitação e aquecimento, num banho de óleo, até atingir a temperatura de 60°C. Seguidamente adicionou-se 20 mmol da amina correspondente, formando-se um precipitado verde em suspensão. Após a adição de 13,5 mmol de  $\text{CS}_2$ , a mistura reacional tornou-se castanho-escuro. Por último, adicionou-se 20 mmol de NaOH, deixando-se em agitação e à temperatura de 60°C durante 2 horas.

No final das 2 horas de reação, deixou-se a mistura repousar para que cristais do ditiocarbamato se formassem, procedendo-se à sua filtração.

## 5.4 Ensaio de solubilidade

Para a realização da tabela de solubilidades, adicionou-se a cada um dos LI cerca de 2 mg de precursor, colocando-se em agitação para que o LI dissolvesse o precursor. Este procedimento foi

realizado até o LI atingir o ponto de saturação. Considerou-se que os LI encontravam-se saturados quando se verificava a presença de precursor não dissolvido no LI, após pelo menos 12 horas em agitação. De seguida, retirou-se uma alíquota, sendo medida a massa da mesma, a cada uma das soluções resultante, tendo o cuidado de não retirar precursor que não estivesse dissolvido. A concentração de saturação foi determinada medindo absorvância das alíquotas diluídas em metanol.

#### 5.4.1 Retas de calibração

Para as retas de calibração, fizeram-se soluções de LI, precursor e metanol, de concentrações conhecidas. Partiu-se de uma solução inicial de LI e precursor, e realizou-se as subseqüentes diluições com metanol, pesando-se a massa de solução inicial necessária para determinada concentração padrão. Nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 encontram-se as quantidades utilizadas para a preparação das soluções de LI e precursor iniciais e posteriores diluições.

Tabela 5.1 – Preparação da solução padrão do precursor dietilditiocarbamato de cobre (II)

Precursor	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$					
$m_{\text{LI}}$ (mg)	513,4					
$V$ (mL)	0,57					
$m_{\text{precursor}}$ (g)	4,50E-03					
$n_{\text{precursor}}$ (mol)	1,25E-05					
$C_{\text{experimental}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	2,19E-02					
$m$ (mg)	98,1	49,3	21	9,9	4,8	3,5
$V$ (mL)	1,09E-01	5,49E-02	2,34E-02	1,10E-02	5,34E-03	3,90E-03
$C$ (mol/dm <sup>3</sup> )	4,77E-04	2,40E-04	1,02E-04	4,82E-05	2,34E-05	1,70E-05

Tabela 5.2 - Preparação da solução padrão do precursor dibutilditiocarbamato de cobre (II)

Precursor	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$					
$m_{\text{LI}}$ (mg)	503,5					
$V$ (mL)	0,56					
$m_{\text{precursor}}$ (g)	9,40E-03					
$n_{\text{precursor}}$ (mol)	1,99E-05					
$C_{\text{experimental}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	3,55E-02					
$m$ (mg)	68,6	39,6	19,4	6,3	3,4	1,3
$V$ (mL)	7,63E-02	4,41E-02	2,16E-02	7,01E-03	3,78E-03	1,45E-03
$C$ (mol/dm <sup>3</sup> )	5,42E-04	3,13E-04	1,53E-04	4,98E-05	2,69E-05	1,03E-05

Tabela 5.3 - Preparação da solução padrão do precursor dihexilditiocarbamato de cobre (II)

Precursor	$\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$					
$m_{\text{LI}}$ (mg)	504,6					
$V$ (mL)	0,56					
$m_{\text{precursor}}$ (g)	1,11E-02					
$n_{\text{precursor}}$ (mol)	1,97E-05					
$C_{\text{experimental}}$ (mol/dm <sup>3</sup> )	3,50E-02					
$m$ (mg)	63,5	34,7	16,8	6,5	3,1	1,2
$V$ (mL)	7,07E-02	3,86E-02	1,87E-02	7,23E-03	3,45E-03	1,34E-03
$C$ (mol/dm <sup>3</sup> )	4,95E-04	2,71E-04	1,31E-04	5,07E-05	2,42E-05	9,36E-06

De seguida realizou-se a medição da absorvência das soluções preparadas, permitindo encontrar uma relação entre a concentração do precursor no LI com a absorvência da solução.

## 5.5 Síntese de nanocristais de sulfureto de cobre

A síntese de NC foi realizada em diferentes solventes, contudo a metodologia utilizada e condições de reação foram os mesmos, sendo por isso exemplificado a primeira síntese e de seguida os solventes utilizados nas outras sínteses.

Para a síntese dos NC de sulfureto de cobre, utilizou-se o método de decomposição térmica. A decomposição dos três precursores foi feita seguindo a mesma metodologia. Uma vez que os LI têm um custo relativamente elevado, comparativamente aos solventes orgânicos tradicionais, para a realização das decomposições utilizou-se um micro reator de 5 mL, de forma a se utilizar o mínimo de reagente possível.

Em 4 mL de do LI escolhido (THTDP  $N(CN)_2$ ), dissolveu-se 0,233 mmol de precursor, que posteriormente foi colocado num banho de silicone a 180°C durante 3 horas e sob atmosfera de azoto. Após as 3 horas de reação, desligou-se a placa e o reator foi retirado do banho deixando-se o mesmo a arrefecer. O conteúdo do reator foi então dividido em dois tubos de centrifugação (2 mL em cada), adicionando-se de seguida cerca de 10 mL de metanol, de forma a precipitar os NC de  $Cu_{2-x}S$ , procedendo-se à sua centrifugação e lavagem com metanol.

**Tabela 5. 4 – Solventes utilizados para a síntese de NC de sulfureto de cobre**

Solvente	Volume (mL)	Precursores	$m_{\text{precursores}}$ (mg)
[THTDP] $[N(CN)_2]$	4	$Cu((S_2CNEt_2)_2)$	83,8
	4	$Cu((S_2CN(n-But)_2)_2)$	110,1
	4	$Cu((S_2CN(n-Hex)_2)_2)$	131,4
[THTDP][NTf <sub>2</sub> ]	4	$Cu((S_2CN(n-But)_2)_2)$	109,5
[THTDP][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	4	$Cu((S_2CN(n-But)_2)_2)$	109,6
Oleilamina	4	$Cu((S_2CNEt_2)_2)$	83,3

Foi realizado também a decomposição dos três precursores num forno tubular. Para isso, foi pesada uma quantidade de massa de cada um dos precursores para uma barquinha de alumina, que posteriormente foi colocado dentro do forno tubular. Elevou-se a temperatura do forno até 500°C deixando-se durante duas horas, em atmosfera de azoto. Posteriormente caracterizou-se o produto final por XRD.



## 6 Bibliografia

---



- [1] S.M. Mamba, Synthesis, characterization and applications of dithiocarbamate transition metal complexes, in: Chemistry Department, University of Johannesburg, 2010.
- [2] O.H.J. Szolar, Environmental and pharmaceutical analysis of dithiocarbamates, *Analytica Chimica Acta*, 582 (2007) 191-200.
- [3] A.K. Malik, W. Faubel, Methods of analysis of dithiocarbamate pesticides: a review, *Pesticide Science*, 55 (1999) 965-970.
- [4] D.J. Halls, The properties of dithiocarbamates A Review, *Mikrochim Acta*, 57 (1969) 62-77.
- [5] J. Sharma, Y. Singh, R. Bohra, A.K. Rai, Synthesis and spectral studies of diorganotin heterocyclic dithiocarbamate complexes: The crystal structure of  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ , *Polyhedron*, 15 (1996) 1097-1102.
- [6] S.A.A. Nami, K.S. Siddiqi, Convenient one-pot synthesis of symmetrical dithiocarbamates, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34 (2004) 1581-1590.
- [7] F. Jian, Z. Wang, Z. Bai, X. You, H.-K. Fun, K. Chinnakali, I.A. Razak, The crystal structure, equilibrium and spectroscopic studies of bis(dialkyldithiocarbamate) copper(II) complexes  $[\text{Cu}_2(\text{R}_2\text{dtc})_4]$  (dtc=dithiocarbamate), *Polyhedron*, 18 (1999) 3401-3406.
- [8] S.C. Ngo, K.K. Banger, M.J. DelaRosa, P.J. Toscano, J.T. Welch, Thermal and structural characterization of a series of homoleptic Cu(II) dialkyldithiocarbamate complexes: bigger is only marginally better for potential MOCVD performance, *Polyhedron*, 22 (2003) 1575-1583.
- [9] W.-D. Rudolf, Reactions of carbon disulfide with N-nucleophiles, *Journal of Sulfur Chemistry*, 28 (2007) 295-339.
- [10] T. Trindade, P. O'Brien, X.-m. Zhang, Synthesis of CdS and CdSe Nanocrystallites Using a Novel Single-Molecule Precursors Approach, *Chemistry of Materials*, 9 (1997) 523-530.
- [11] K.S. Siddiqi, S.A.A. Nami, Lutfullah, Y. Chebude, Template synthesis of symmetrical transition metal dithiocarbamates, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 (2006) 107-112.
- [12] C.B. Lopes, P. Figueira, D.S. Tavares, Z. Lin, A.L. Daniel-da-Silva, A.C. Duarte, J. Rocha, T. Trindade, E. Pereira, Core-shell magnetite-silica dithiocarbamate-derivatised particles achieve the Water Framework Directive quality criteria for mercury in surface waters, *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (2013) 5963-5974.
- [13] J.-M. Lang, C. Treppe, M. Kirstetter, L. Herviou, G. Retornaz, G. Renoux, M. Musset, J.-L. Touraine, P. Choutet, A. Falkenrodt, J.-M. Livrozet, F. Touraine, M. Renoux, J. Caraux, G. The Aids-Imuthiol French Study, Randomised, double-blind, placebo-controlled trial of dithiocarb sodium ('imuthiol') in human immunodeficiency virus infection, *The Lancet*, 332 (1988) 702-706.

- [14] L. Giovagnini, S. Sitran, M. Montopoli, L. Caparrotta, M. Corsini, C. Rosani, P. Zanello, Q.P. Dou, D. Fregona, Chemical and Biological Profiles of Novel Copper(II) Complexes Containing S-Donor Ligands for the Treatment of Cancer, *Inorganic Chemistry*, 47 (2008) 6336-6343.
- [15] A. Gringeri, P.C. Keng, R.F. Borch, Diethyldithiocarbamate inhibition of murine bone-marrow toxicity caused by cis-diamminedichloroplatinum(II) or diammine-(1,1-cyclobutanedicarboxylato)platinum(II), *Cancer Research*, 48 (1988) 5708-5712.
- [16] P.D. Beer, N. Berry, M.G.B. Drew, O.D. Fox, M.E. Padilla-Tosta, S. Patell, Self-assembled dithiocarbamate-copper(II) macrocycles for electrochemical anion recognition, *Chemical Communications*, (2001) 199-200.
- [17] T. Trindade, O.C. Monteiro, P. O'Brien, M. Motevalli, Synthesis of PbSe nanocrystallites using a single-source method. The X-ray crystal structure of lead (II) diethyldiselenocarbamate, *Polyhedron*, 18 (1999) 1171-1175.
- [18] L. Cademartiri, G.A. Ozin, J.M. Lehn, *Concepts of Nanochemistry*, Wiley, 2009.
- [19] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein, W. Jaegermann, Interface properties and band alignment of Cu<sub>2</sub>S/CdS thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 477-482.
- [20] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, The Cu-S (Copper-Sulfur) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4 (1983) 254-271.
- [21] O.C. Monteiro, Síntese e propriedades de nanoestruturas de semicondutores, in: Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.
- [22] M.-C. Lin, M.-W. Lee, Cu<sub>2-x</sub>S quantum dot-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) 1376-1378.
- [23] Z. Liu, D. Xu, J. Liang, J. Shen, S. Zhang, Y. Qian, Growth of Cu<sub>2</sub>S Ultrathin Nanowires in a Binary Surfactant Solvent, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 10699-10704.
- [24] Y. Lou, A.C.S. Samia, J. Cowen, K. Banger, X. Chen, H. Lee, C. Burda, Evaluation of the photoinduced electron relaxation dynamics of Cu<sub>1.8</sub>S quantum dots, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5 (2003) 1091-1095.
- [25] X. Zhang, G. Wang, A. Gu, Y. Wei, B. Fang, CuS nanotubes for ultrasensitive nonenzymatic glucose sensors, *Chemical Communications*, (2008) 5945-5947.
- [26] J. Liu, D. Xue, Rapid and scalable route to CuS biosensors: a microwave-assisted Cu-complex transformation into CuS nanotubes for ultrasensitive nonenzymatic glucose sensor, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 223-228.
- [27] L. Ge, X.-Y. Jing, J. Wang, S. Jamil, Q. Liu, D.-I. Song, J. Wang, Y. Xie, P.-p. Yang, M.-I. Zhang, Ionic Liquid-Assisted Synthesis of CuS Nestlike Hollow Spheres Assembled by Microflakes Using an Oil-Water Interface Route, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 1688-1692.

- [28] H. Ji, J. Cao, J. Feng, X. Chang, X. Ma, J. Liu, M. Zheng, Fabrication of CuS nanocrystals with various morphologies in the presence of a nonionic surfactant, *Materials Letters*, 59 (2005) 3169-3172.
- [29] S. Li, H. Wang, W. Xu, H. Si, X. Tao, S. Lou, Z. Du, L.S. Li, Synthesis and assembly of monodisperse spherical Cu<sub>2</sub>S nanocrystals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 330 (2009) 483-487.
- [30] W.P. Lim, C.T. Wong, S.L. Ang, H.Y. Low, W.S. Chin, Phase-Selective Synthesis of Copper Sulfide Nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 6170-6177.
- [31] A. Sobhani, M. Salavati-Niasari, S.M. Hosseinpour-Mashkani, Single-Source Molecular Precursor for Synthesis of Copper Sulfide Nanostructures, *J Clust Sci*, 23 (2012) 1143-1151.
- [32] J.N. Solanki, R. Sengupta, Z.V.P. Murthy, Synthesis of copper sulphide and copper nanoparticles with microemulsion method, *Solid State Sciences*, 12 (2010) 1560-1566.
- [33] K. Yao, W. Lu, J. Wang, Ionic liquid-assisted synthesis, structural characterization, and photocatalytic performance of CdS nanocrystals, *Materials Chemistry and Physics*, 130 (2011) 1175-1181.
- [34] N. Revaprasadu, M.A. Malik, P. O'Brien, Synthesis of TOPO-capped Nanocrystals of Copper Sulphide from a Single-source Precursor, [Cu(S<sub>2</sub>CNMe(nHex))<sub>2</sub>], in, 2004, pp. p. 40-43.
- [35] C.G. Sceney, J.F. Smith, J.O. Hill, R.J. Magee, A TG/GC/MS study of copper dimethyl- and diethyldithiocarbamates, *Journal of Thermal Analysis*, 9 (1976) 415-423.
- [36] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *Journal of the American Chemical Society*, 115 (1993) 8706-8715.
- [37] P.W. Voorhees, The theory of Ostwald ripening, *J Stat Phys*, 38 (1985) 231-252.
- [38] S.G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N.-M. Hwang, J.-G. Park, T. Hyeon, Kinetics of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystal Formation by "Heating-Up" Process, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 12571-12584.
- [39] M.A. Martins, T. Trindade, Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico, *Química Nova*, 35 (2012) 1434-1446.
- [40] M. Green, P. Rahman, D. Smyth-Boyle, Ionic liquid passivated CdSe nanocrystals, *Chemical communications (Cambridge, England)*, (2007) 574-576.
- [41] F.O. Silva, L.C.d.S. Viol, D.L. Ferreira, J.L.A. Alves, M.A. Schiavon, O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais, in, *Química Nova*, 2010.
- [42] C.F. Poole, Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids, *Journal of Chromatography A*, 1037 (2004) 49-82.

- [43] A. Arce, M.J. Earle, S.P. Katdare, H. Rodriguez, K.R. Seddon, Phase equilibria of mixtures of mutually immiscible ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 261 (2007) 427-433.
- [44] J. Gorke, F. Sreenc, R. Kazlauskas, Toward Advanced Ionic Liquids. Polar, Enzyme-friendly Solvents for Biocatalysis, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15 (2010) 40-53.
- [45] S. Zhang, X. Lu, Y. Zhang, Q. Zhou, J. Sun, L. Han, G. Yue, X. Liu, W. Cheng, S. Li, Ionic Liquids and Relative Process Design, in: X. Lu, Y. Hu (Eds.) *Molecular Thermodynamics of Complex Systems*, 2009, pp. 143-191.
- [46] Y.-J. Zhu, W.-W. Wang, R.-J. Qi, X.-L. Hu, Microwave-Assisted Synthesis of Single-Crystalline Tellurium Nanorods and Nanowires in Ionic Liquids, *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (2004) 1410-1414.
- [47] K. Biswas, C.N.R. Rao, Use of ionic liquids in the synthesis of nanocrystals and nanorods of semiconducting metal chalcogenides, *Chemistry-a European Journal*, 13 (2007) 6123-6129.
- [48] K.S. Lovejoy, G.M. Purdy, S. Iyer, T.C. Sanchez, A. Robertson, A.T. Koppisch, R.E. Del Sesto, Tetraalkylphosphonium-Based Ionic Liquids for a Single-Step Dye Extraction/MALDI MS Analysis Platform, *Analytical Chemistry*, 83 (2011) 2921-2930.
- [49] J.M. Lu, F. Yan, J. Texter, Advanced applications of ionic liquids in polymer science, *Progress in Polymer Science*, 34 (2009) 431-448.
- [50] C. Guerrero-Sanchez, T. Erdmenger, P. Sereda, D. Wouters, U.S. Schubert, Water-soluble ionic liquids as novel stabilizers in suspension polymerization reactions: Engineering polymer beads, *Chemistry-a European Journal*, 12 (2006) 9036-9045.
- [51] Z. Li, Z. Jia, Y. Luan, T. Mu, Ionic liquids for synthesis of inorganic nanomaterials, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12 (2008) 1-8.
- [52] Y. Zhang, D. Liu, X. Wang, S. Song, H. Zhang, Synthesis of ferrite nanocrystals stabilized by ionic-liquid molecules through a thermal decomposition route, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 17 (2011) 920-924.
- [53] J.X. Yang, S.M. Wang, X.L. Zhao, Y.P. Tian, S.Y. Zhang, B.K. Jin, X.P. Hao, X.Y. Xu, X.T. Tao, M.H. Jiang, Preparation and characterization of ZnS nanocrystal from Zn(II) coordination polymer and ionic liquid, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 4358-4361.
- [54] E. Redel, M. Walter, R. Thomann, L. Hussein, M. Kruger, C. Janiak, Stop-and-go, stepwise and "ligand-free" nucleation, nanocrystal growth and formation of Au-NPs in ionic liquids (ILs), *Chemical communications (Cambridge, England)*, 46 (2010) 1159-1161.
- [55] S. Singhal, A.N. Garg, K. Chandra, Thermal decomposition of transition metal dithiocarbamates, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78 (2004) 941-952.
- [56] A.M. Dias, S. Marceneiro, M.E. Braga, J.F. Coelho, A.G. Ferreira, P.N. Simoes, H.I. Veiga, L.C. Tome, I.M. Marrucho, J.M. Esperanca, A.A. Matias, C.M. Duarte, L.P. Rebelo, H.C. de

Sousa, Phosphonium-based ionic liquids as modifiers for biomedical grade poly(vinyl chloride), *Acta biomaterialia*, 8 (2012) 1366-1379.

[57] A.F. Ferreira, P.N. Simões, A.G.M. Ferreira, Quaternary phosphonium-based ionic liquids: Thermal stability and heat capacity of the liquid phase, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 45 (2012) 16-27.

## **7 Anexos**

---

## 7.1 Anexo A – Caraterização dos precursores

Nas figuras 7.1, 7.2 e 7.3 são apresentados os espectros de infravermelhos dos três DDTC Cu (II) sintetizados.

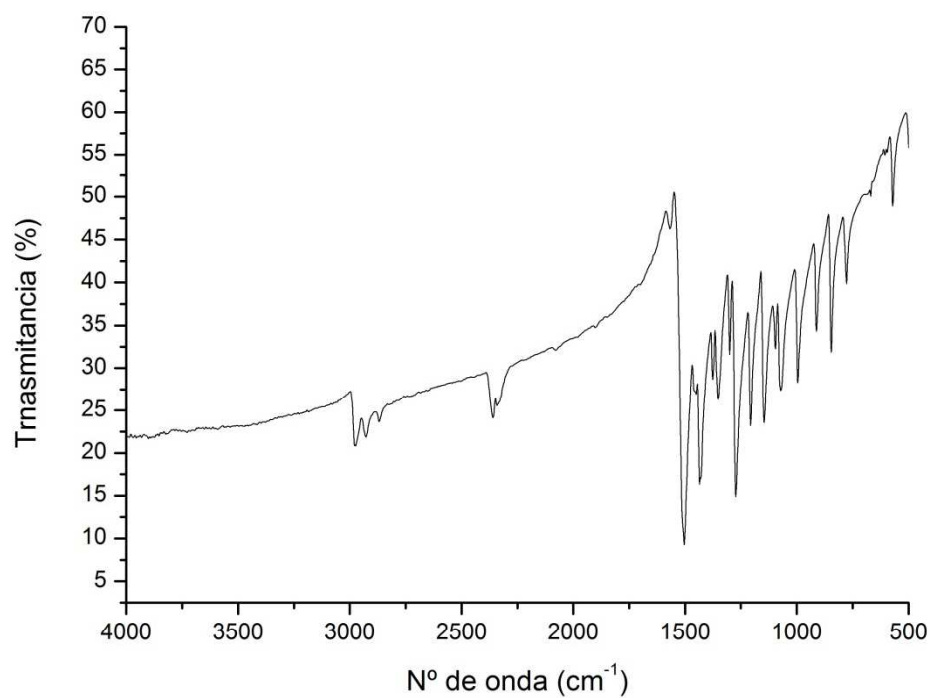


Figura 7. 1 – Espectro de infravermelho do complexo  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$

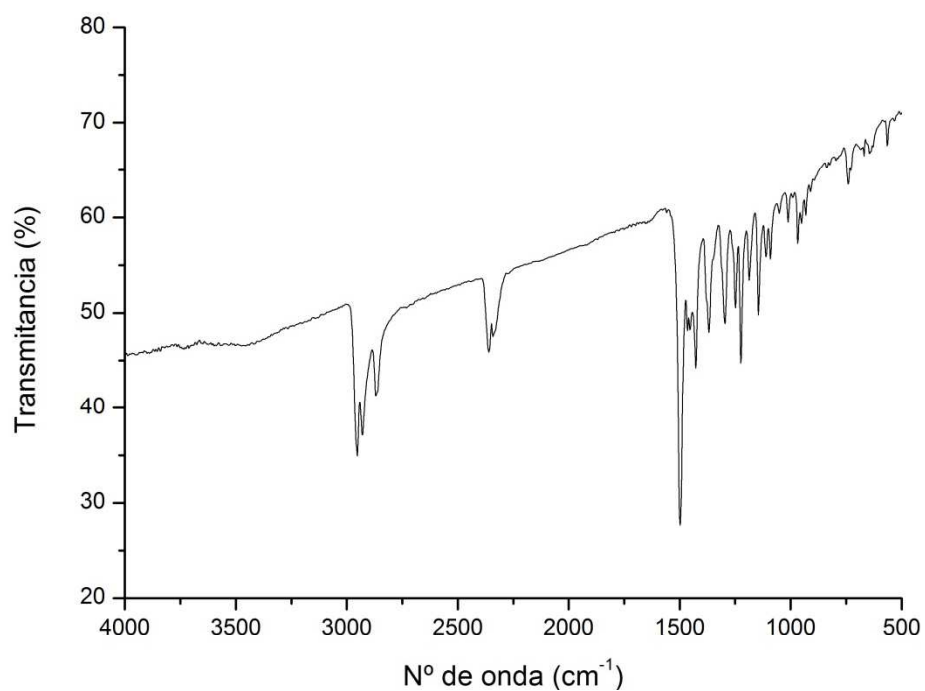


Figura 7. 2 – Espectro de infravermelho do complexo  $\text{C}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$

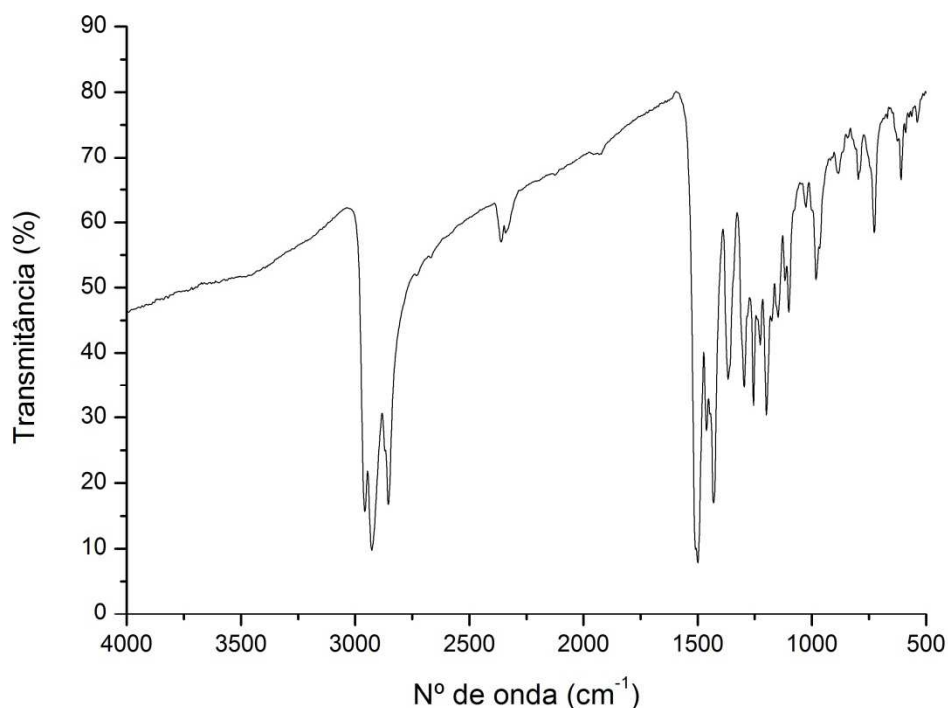


Figura 7.3 – Espectro de infravermelhos do complexo  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$

Nas figuras 7.4, 7.5 e 7.6 encontram-se os espectros de Raman dos diversos complexo sintetizados.

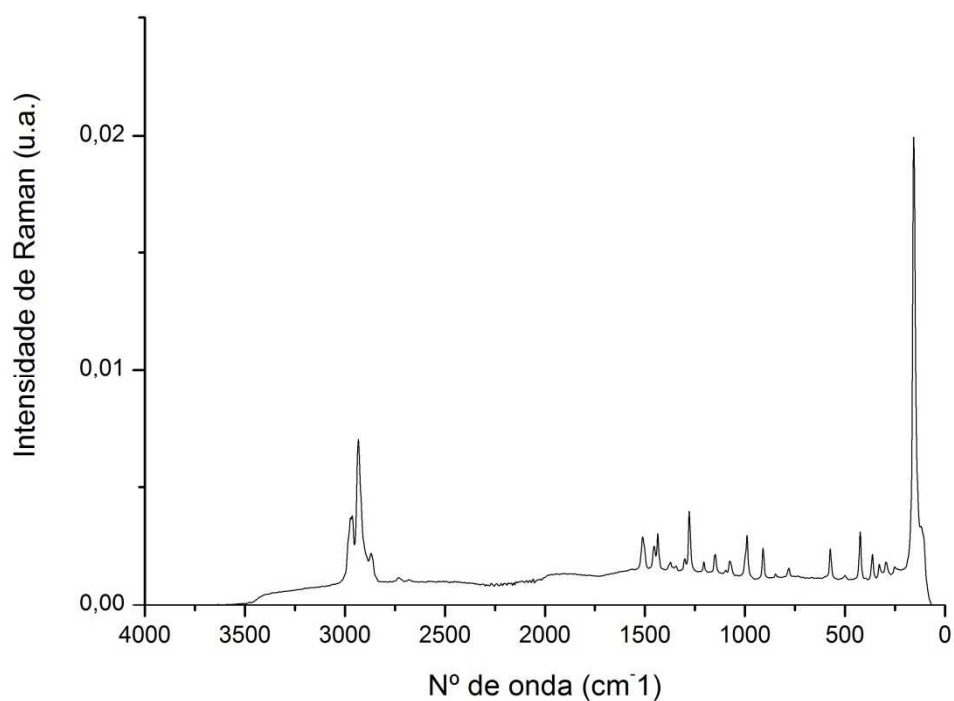


Figura 7.4 – Espectro de Raman para o complexo  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$



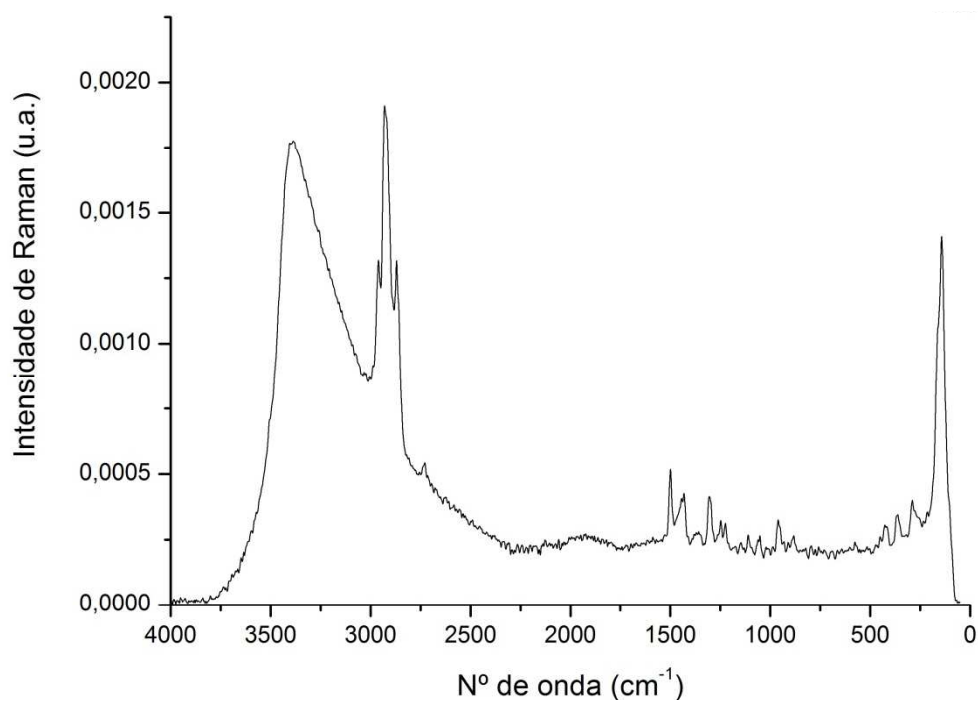


Figura 7.5 – Espectro de Raman do complexo  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$

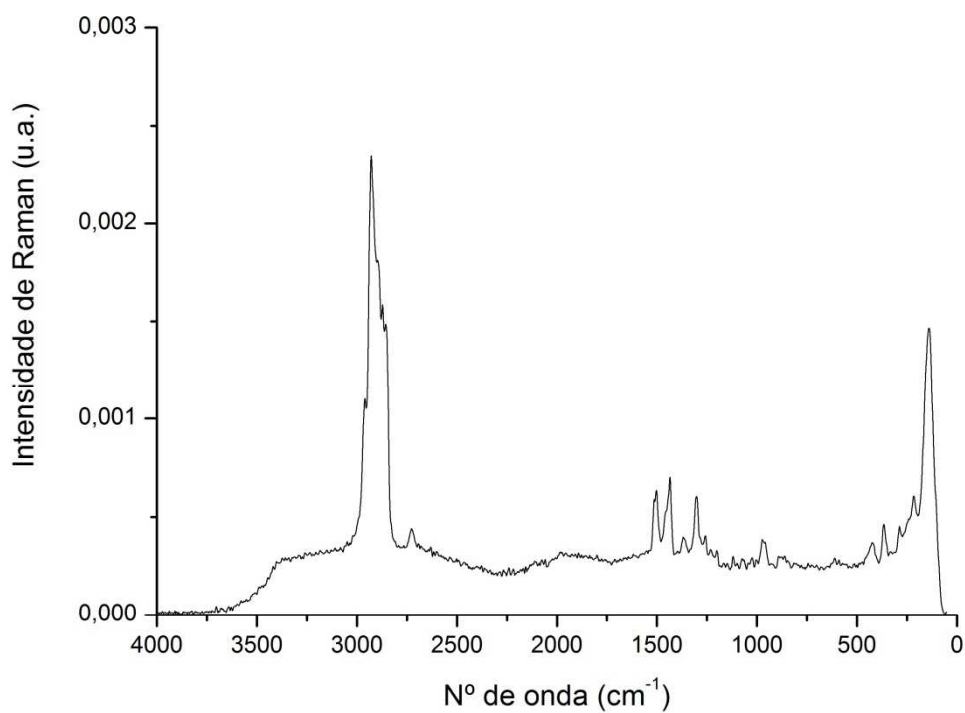


Figura 7.6 – Espectro de Raman do complexo  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$

## 7.2 Anexo B – Solubilidade dos precursores em LI

No presente anexo apresenta-se as retas de calibração usadas para o cálculo das solubilidades para cada um dos precursores, bem como os dados referentes ao estudo de solubilidade.

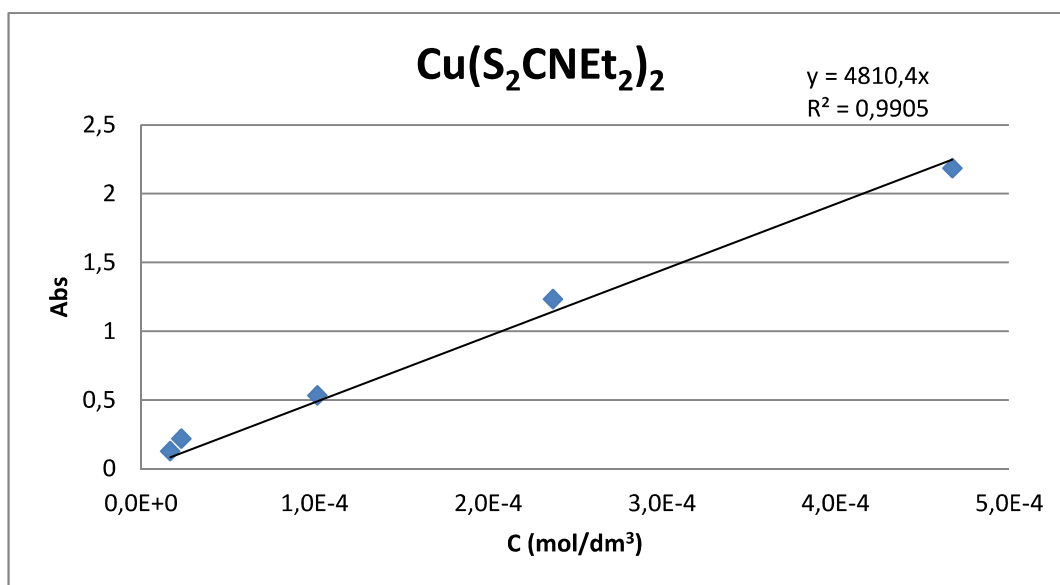


Figura 7.7 – Reta de calibração para o complexo  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$

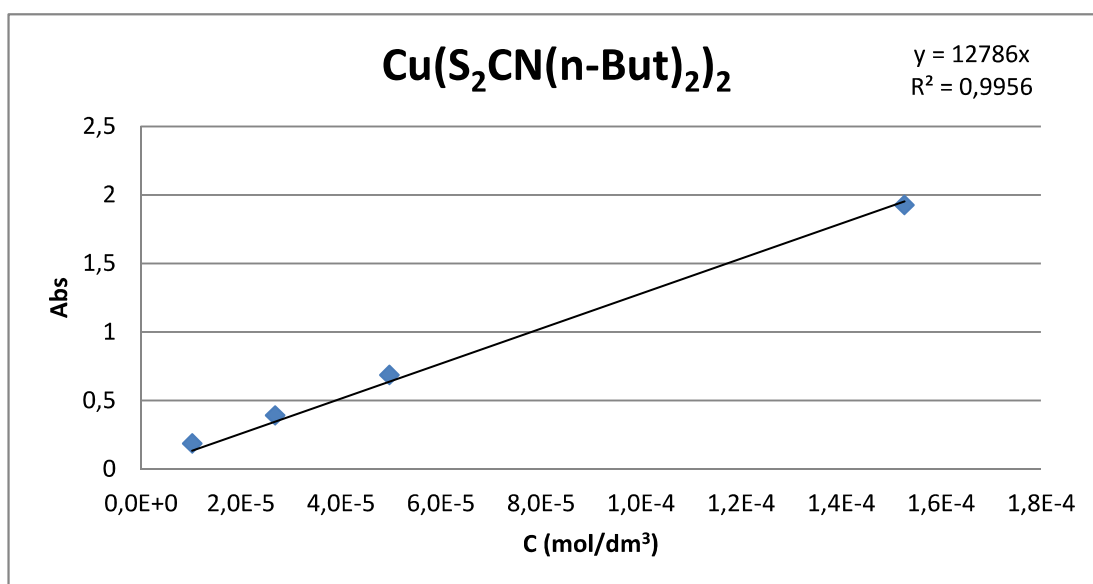


Figura 7.8 – Reta de calibração para o complexo  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-But})_2)_2$

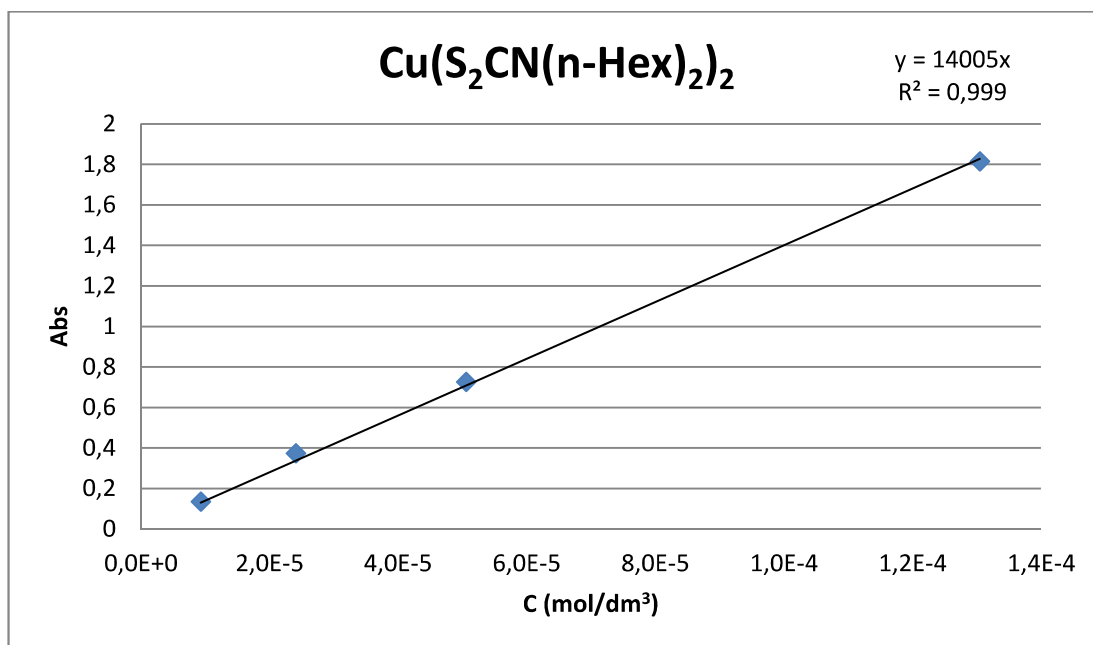


Figura 7.9 – Reta de calibração para o complexo  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{CN}(\text{n-Hex})_2)_2$

Tabela 7.1 – Dados do estudo de solubilidade dos precursores no LI THTDP fosfinato

LI THTDP fosfinato			
	0	3	4
<b>M (g/mol)</b>	360,15	472,3	564,34
<b>m<sub>precursor</sub> (mg)</b>	1,3	0,7	2,6
<b>n<sub>precursor</sub> (mol)</b>	3,61E-06	1,48E-06	4,61E-06
<b>m<sub>LI+Precursor</sub> (mg)</b>	51,5	50,1	58,3
<b>m<sub>LI</sub> (mg)</b>	1144	839,3	713,9
<b>V<sub>LI</sub> (mL)</b>	1,28	0,94	0,80
<b>C<sub>teórico</sub> (mol/dm<sup>3</sup>)</b>	2,81E-03	1,58E-03	5,76E-03
<b>V<sub>acetona</sub> (mL)</b>	5,00	5,00	5,00
<b>C<sub>uv</sub> (mol/dm<sup>3</sup>)</b>	3,25E-05	1,77E-05	7,52E-05

Tabela 7.2 - Dados do estudo de solubilidade dos precursores no LI THTDP NTf<sub>2</sub>

LI THTDP NTf <sub>2</sub>			
	0	3	4
<b>M (g/mol)</b>	360,15	472,3	564,34
<b>m<sub>precursor</sub> (mg)</b>	1,3	6,9	4,6
<b>n<sub>precursor</sub> (mol)</b>	3,61E-06	1,46E-05	8,15E-06
<b>m<sub>LI+Precursor</sub> (mg)</b>	76,4	50,1	58,3
<b>m<sub>LI</sub> (mg)</b>	659,3	839,3	713,9
<b>V<sub>LI</sub> (mL)</b>	0,62	0,79	0,67
<b>C<sub>teórico</sub> (mol/dm<sup>3</sup>)</b>	5,83E-03	1,85E-02	1,22E-02
<b>V<sub>acetona</sub> (mL)</b>	10,00	10,00	10,00
<b>C<sub>uv</sub> (mol/dm<sup>3</sup>)</b>	4,18E-05	8,72E-05	6,66E-05

Tabela 7.3 - Dados do estudo de solubilidade dos precursores no LI THTDP N(CN)<sub>2</sub>

LI THTDP N(CN) <sub>2</sub>			
	0	3	4
<b>M (g/mol)</b>	360,15	472,3	564,34
<b>m<sub>precursor</sub> (mg)</b>	8,5	57,5	46,9
<b>n<sub>precursor</sub> (mol)</b>	2,36E-05	1,22E-04	8,31E-05
<b>m<sub>LI+Precursor</sub> (mg)</b>	70,1	79,8	98,7
<b>m<sub>LI</sub> (mg)</b>	802	815,1	770,8
<b>V<sub>LI</sub> (mL)</b>	0,89	0,91	0,86
<b>C<sub>teórico</sub> (mol/dm<sup>3</sup>)</b>	2,64E-02	1,34E-01	9,69E-02
<b>V<sub>acetona</sub> (mL)</b>	20,00	20,00	20,00
<b>C<sub>uv</sub> (mol/dm<sup>3</sup>)</b>	1,03E-04	5,96E-04	5,32E-04

Tabela 7.4 - Dados do estudo de solubilidade dos precursores no LI THTDP  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ 

LI THTDP $\text{CH}_3\text{SO}_3$			
	0	3	4
<b>M (g/mol)</b>	360,15	472,3	564,34
<b>m<sub>precursor</sub> (mg)</b>	8	24,2	22,6
<b>n<sub>precursor</sub> (mol)</b>	2,22E-05	5,12E-05	4,00E-05
<b>m<sub>LI+Precursor</sub> (mg)</b>	90,5	75,5	90
<b>m<sub>LI</sub> (mg)</b>	885,1	983,4	972,2
<b>V<sub>LI</sub> (mL)</b>	0,95	1,06	1,05
<b>C<sub>teórico</sub> (mol/dm<sup>3</sup>)</b>	2,33E-02	4,84E-02	3,82E-02
<b>V<sub>acetona</sub> (mL)</b>	5,00	5,00	5,00
<b>C<sub>uv</sub> (mol/dm<sup>3</sup>)</b>	4,73E-04	8,19E-04	7,71E-04